



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SARA WALLINMAA

LUONNONMATERIAALILUJITETTUIEN KESTOMUOVIKOMPO-
SIITTIEEN PITKÄAIKAISOMINAISUUDET

Diplomityö

Tarkastaja: professori Pentti Järvelä
ja tutkija Päivi Lehtiniemi
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksessa 5. tammikuuta
2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

WALLINMAA, SARA: Luonnonmateriaalilujitettujen kestopuovikomposiittien pitkäaikaisominaisuudet

Diplomityö, 104 sivua, 13 liitesivua

Kesäkuu 2014

Pääaine: Muovit ja elastomeerit

Tarkastaja: professori Pentti Järvelä, tutkija Päivi Lehtiniemi

Avainsanat: Luonnonkuitu, luonnonmateriaalikomposiitti, matriisi, absorptio, ultraviolettisäteily, kuitupitoisuus, kytkentäaine, kestopuovi

Tässä työssä käsitellään luonnonmateriaalilujitettujen kestopuovikomposiittien pitkäaikaisominaisuuksia. Lujitteina on käytetty lasia, pellavaa, sellua ja wollastoniittia. Matriisiaineina on käytetty polypropeenä, korkean tiheyden polyeteeniä sekä tarkkelyspohjaista biohajoavaa Mater-Bi:tä. Työ on osa LUOMA-projektia, ja se perustuu tuloksissaan osittain Tuomas Saaren diplomityöhön, jossa käsiteltiin ja vertailtiin eri luonnonmateriaalien käyttöä kestopuovin lujitteena.

Työn teoriaosassa on selvitetty tärkeimmät luonnonmateriaalilujitteisiin kestopuovikomposiitteihin liittyvät pitkäaikaisominaisuudet, sekä niiden vaikutukset komposiittikappaleeseen ja erityisesti sen mekaanisiin ominaisuuksiin. Teoriaosan perusteella on myös arvioitu, miten kokeellisessa osassa testattavat komposiitit käyttäytyvät pitkäaikaisaltistuksissa.

Työn kokeellisessa osassa on testattu kappaleiden veden absorptiota vesiupotuksessa huoneenlämpötilassa ja 100 °C:ssa sekä korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa kosteudessa sekä korkeassa 80 °C lämpötilassa ja lähellä huoneilmaa olevassa 50 % suhteellisessa kosteudessa. Myös korotetun 50 °C lämpötilan vaikutusta kappaleen veto-ominaisuuksiin on tutkittu. Kappaleiden vedenabsorptiota on arvioitu punnitusten avulla. Näiden tutkimusten lisäksi kappaleiden UV-säteilyn kestoä on tutkittu eri altistusajoilla. Kappaleiden ominaisuuksia altistusten jälkeen on vertailtu vetokokeilla ja iskukokeilla, termisillä DMTA- ja TGA -testeillä sekä IR-spektroskopian avulla.

Luonnonmateriaalilujitteilla ei saavutettu edes kytkentäaine MAPE:a käyttämällä lasikuitulujitteisten kestopuovikomposiittien mekaanisia ominaisuuksia. Suurin ongelma erityisesti kasvikuittujen käytössä komposiitissa on niiden suuri taipumus absorboida vettä. PE-HD kappaleissa lämpötilan noston havaittiin kiihdyttävän huomattavasti veden absorptiota. Testikappaleisiin absorboitunut vesi pääsääntöisesti jäykisti, lujitti ja haurastutti kappaleita. Keinotekoisen UV-säteilyaltistuksen seurauksena testikappaleiden vetolujuus, Youngin moduuli ja murtovenymä pääsääntöisesti laskivat pitkällä yli 2000 tunnin altistusajoilla. Luonnonmateriaali, kuten lasikuitukin, lujitteena kuitenkin paransi kappaleen UV-säteilyn kestoä verrattuna lujittamattomaan materiaaliin.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Science

WALLINMAA, SARA: Long-term properties of natural material filled thermoplastic composites

Master of Science Thesis, 104 pages, 13 Appendix pages

June 2014

Major: Plastics and elastomers

Examiner: Professor Pentti Järvelä, Researcher Päivi Lehtiniemi

Keywords: Natural fiber, natural material composite, matrix, absorption, ultraviolet radiation, fiber content, coupling agent, thermoplastic

This study presents the long-term properties of natural material filled thermoplastic composites. The reinforcements used are glass, flax, wood pulp and wollastonite. The matrix materials used are polypropylene, high density polyethylene and a starch-based biodegradable plastic called Mater-Bi. The study is a part of the LUOMA project and it takes further the master thesis of Tuomas Saari, in which the use of natural materials as reinforcement in thermoplastic composites was studied.

In the theoretical part of the thesis, the most important long-term properties and their effects on natural material reinforced thermoplastic composites are explained, especially on their mechanical properties. The behavior of the test specimens in long-term exposure is also evaluated based on the theoretical background.

In the practical part of the thesis, the water absorption of the test specimens is compared in different temperatures. A water immersion test was done at room temperature and in boiling water at 100 °C. The absorption was also determined in an environment, where the temperature was 60 °C or 80 °C and the relative humidity was, respectively, 90 % and 50 %. The relative humidity of 50 % is close to that of normal air. The effect of a higher temperature was also tested in a tensile test that was done at 50 °C. In addition to these tests, the UV-radiation resistance of natural material filled thermoplastic composites was studied at different exposure times. The properties of the test specimens were evaluated with tensile and impact testing, as well as with thermal DMTA and TGA tests and IR-spectroscopy.

Even with the addition of a coupling agent (MAPE), the mechanical properties of glass fiber reinforced composites was not obtained with the natural material reinforcements. The most significant problem restricting especially the use of natural materials as reinforcement seems to be their strong tendency to absorb water. In the HDPE specimens it is noted that the raise of temperature significantly increased the amount of water absorbed by the composite. The water absorbed by the specimen caused mainly stiffening, strengthening and brittleness of the piece. As a result of the artificial UV-radiation exposure, the tensile strength, Young's modulus and the strain at break generally decreased with long exposure times. However, natural material, as well as glass fiber, used as reinforcement, enhanced the resistance against UV-radiation of the test specimen.

ALKUSANAT

Tämä on Tampereen teknillisen yliopiston Materiaalitekniikan koulutusohjelmaan tehty diplomityö. Se on tehty Materiaaliopin laitoksen LUOMA-projektille osana diplomi-insinöörin tutkintoa.

Diplomityön ohjaajana ja tarkastajina toimivat professori Pentti Järvelä sekä tutkija Päivi Lehtiniemi. Haluan kiittää ohjaajiani hyvistä neuvoista, jatkuvasta avustuksesta sekä kannustuksesta työn etenemisen aikana. Lisäksi haluan kiittää kaikkia työni mittauksissa ja testikappaleiden valmistuksessa auttaneita henkilöitä. Viimeinen ja tärkein kiitos kuuluu luonnollisesti perheelleni, jonka kannustusta ilman en varmasti olisi tässä.

Tampereella 20.05.2014

Sara Wallinmaa

SISÄLLYS

Abstract	ii
Termit ja niiden määritelmät	vi
1 Johdanto	1
2 Luonnonkuitut	2
2.1 Kasviperaisten luonnonkuitujen koostumus	2
2.2 Mineraalikuitujen koostumus	4
2.3 Kuitujen käsittely	4
2.3.1 Selluloosakuidut	5
2.3.2 Wollastoniitti	7
3 Luonnonkuitukomposiitit	8
3.1 Luonnonkuitukomposiittien ominaisuudet	8
3.2 Ominaisuuksien muokkaaminen	9
3.2.1 Selluloosakuidut lujitteena	9
3.2.2 Wollastoniitti komposiitissa	12
4 Veden absorptio ja korotettu lämpötila	17
4.1 Luonnonkuitukomposiittien absorptiokäyttäytyminen	17
4.1.1 Veden absorptioteoria luonnonkuitukomposiitissa	19
4.1.2 Kuitupitoisuuden vaikutus absorptioon	20
4.1.3 Lämpötilan vaikutus absorptioon	22
4.1.4 Kytettäineiden vaikutus absorptioon	23
4.2 Absorption vaikutus luonnonmateriaalikomposiittien ominaisuuksiin	24
4.3 Korotetun lämpötilan vaikutukset luonnonmateriaalikomposiittiin	28
5 UV-säteily	30
5.1 UV-säteilyn hajottavat mekanismit	30
5.1.1 Kuidut ja UV-säteily	30
5.1.2 Kestomuovit ja UV-säteily	31
5.2 Ympäristön yhteisvaikutus	33
5.3 UV-stabilointi	37
6 Koejärjestelyt	41
6.1 Käytetyt materiaalit	41
6.2 Kompaundointi	42
6.3 Ruiskuvalu	43
6.4 Vesiupotus	43
6.5 Olosuhdekaappi	44
6.6 Kiehumistesti	45
6.7 UV-altistus	45
6.8 Korkean lämpötilan altistus	46
7 Ominaisuuksien testausmenetelmät	47
7.1 Vetokoe	47
7.2 Iskukoe	47

7.3	Dynaaminen mekaaninen analyysi DMTA	47
7.4	Termogravimetrinen analyysi TGA	47
7.5	IR-spektroskopia	47
8	Tulokset.....	49
8.1	Olosuhdekaappi.....	49
8.1.1	Massan muutos	49
8.1.2	Veto-ominaisuudet.....	54
8.1.3	DMTA.....	58
8.1.4	TGA	61
8.2	Vesiupotus.....	63
8.2.1	Massan muutos	64
8.2.2	Paksuuden muutos	68
8.2.3	Veto-ominaisuudet.....	69
8.3	Korotettu lämpötila	71
8.3.1	Korkean lämpötilan altistus	71
8.3.2	Vetokoe korotetussa lämpötilassa.....	75
8.4	Kiehumistesti	77
8.4.1	Massan muutos	78
8.4.2	Veto-ominaisuudet.....	79
8.5	UV-kaappi.....	79
8.5.1	Värimuutokset.....	80
8.5.2	Veto-ominaisuudet.....	80
8.5.3	Iskulujuus.....	87
8.5.4	IR-spektroskopia.....	88
8.5.5	TGA	90
8.6	Veden absorptio eri olosuhteissa.....	93
9	Päätelmät ja yhteenveto.....	96
	Lähteet.....	99
	Liite 1: Käytetyt materiaalit	
	Liite 2: Olosuhdekaappialtistettujen kappaleiden ominaisuudet.....	
	Liite 3: Vesiupotusaltistettujen kappaleiden ominaisuudet.....	
	Liite 4: Korkealle lämpötilalle altistettujen kappaleiden ominaisuudet.....	
	Liite 5: Kiehuvaan veteen upotettujen kappaleiden ominaisuudet	
	Liite 6: UV-altistettujen kappaleiden ominaisuudet	

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

α_T (1/ °C)	Lineaarinen termisen laajenemisen kerroin.
β -1,4-glykosidisidos	Selluloosamolekyylissä D-glukoosimolekyylit toisiinsa liittävä sidos.
°C	Celsius-aste
Agglomeraatti	Pallomainen kerääntymä
Aldehydiryhmä	Terminaalinen karbonyyliryhmä –CHO
Alifaattinen yhdiste	Orgaaninen yhdiste, joka ei sisällä delokaloituneita elektroneja sisältävää rengasrakennetta.
Aromaattinen yhdiste	Yhdiste, jossa on rengasrakenne, jonka elektronit ovat delokaloituneet.
Asetylaatio	Asetyyliryhmän CH_3CO^+ liittäminen johonkin aineeseen.
ATR	IR-spektroskopian mittaustekniikka (Attenuated total reflectance)
C-C-sidos	Kahden hiiliatomin välinen yksöissidos
C-H-sidos	Hiiliatomin ja vetyatomin välinen yksöissidos
CaO	Kalsiumoksidi
D	Diffuusiovakio
D-glukoosimolekyyli	Glukoosimolekyyli, jossa asymmetriseen hiiliatomiin kiinnittyvä hydroksyyli-ryhmä on oikealla puolella.
Dispersio	Seos, jossa aineet ovat sekoittuneet tasaisesti toisiinsa, mutta eivät liukene toisiinsa.
DMA	Dynaamismekaaninen analyysi
DMTA	Dynaamismekaaninen termoanalyysi
E'	Varastomoduli
GPa	Gigapascal-yksikkö (10^9 N m^{-2})
HALS	Eräs UV-stabilointiaine (Hindered amine light stabilizer)
Hybridi	Useaa eri materiaalia sisältävä
Hydrofiilinen	Vesihakuinen
Hydrofobinen	Vesipakoinen
Hygroσκοoppinen	Ilmasta itseensä kosteutta imevä aine
IR-spektroskopia	Infrapunaspektroskopia
k	Vakio veden diffusiota kuvaavassa laissa
Komposiitti	Kahden tai useamman eri materiaalin yhdistelmä, jossa materiaalit toimivat yhdessä, mutta eivät ole sulautuneet toisiinsa.
Kondensaatiopolymeeri	Polymeeri, joka on muodostunut sellaisella polymerointireaktiolla, jossa lohkeaa vettä.
L	Koekappaleen paksuus
M_∞	Kappaleen kosteuspitoisuus tasapainotilanteessa
M_t	Kappaleen kosteuspitoisuus ajanhetkellä t

MAPE	Maleiinihappoanhydridioksastettu polyeteeni
MAPP	Maleiinihappoanhydridioksastettu polypropeeni
Mater-Bi	Tärkkelyspohjainen synteettinen kestämuovi
MPa	Megapascal-yksikkö (10^6 N m^{-2})
n	Vakio veden diffuusiota kuvaavassa laissa
NH ₂ -ryhmä	Aminoryhmä
nm	Nanometri, 10^{-9} m
OH-ryhmä	Hydroksyyli-ryhmä
p-%	Painoprosentti
PE	Polyeteeni
PE-HD	Korkean tiheyden polyeteeni (High density polyethylene)
PE-LD	Matalan tiheyden polyeteeni (Low density polyethylene)
Polyolefiini	Polymeeri, jonka monomeerinä on jokin yksinkertainen alkeeni.
PP	Polypropeeni
PVC	Polyvinyylikloridi
R	Moolinen kaasuvakio
R	Hiilivetyketju
RH	Suhteellinen kosteus (relative humidity)
rpm	Kierrosta minuutissa (rounds per minute)
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskoopi (scanning electron microscope)
Silikaattiketju	Piin ja hapen välisistä kovalenttisista sidoksista muodostuva rakenne
SiO ₂	Piidioksidi
SN-ryhmä	Nitriilitioryhmä
t	Aika
T	Lämpötila (K / °C)
TGA	Termogravimetria
til-%	Tilavuusprosentti
UHMWPE	Erittäin korkean molekyyli­massan polyeteeni (ultra high molecular weight polyethylene)
UV-säteily	Ultraviolettisäteily
UVA	Ultraviolettia­absorbentti
Youngin moduuli	Kappaleeseen kohdistuvan jännityksen ja sen aiheuttaman suhteellisen venymän suhde ennen kappaleen plastista muovautumista

1 JOHDANTO

Lasi- ja hiilikuiduilla on jo pitkään lujitettu kestopuovikappaleita. Uudenlaisten komposiittimateriaalien valmistus on myös mahdollista yhdistelemällä uudenlaisia materiaaleja, kuten esimerkiksi maataloustuotteina syntyviä luonnon materiaaleja. Tavoitteena on luoda sellaisia materiaaliyhdistelmiä, joiden ominaisuudet yhdessä ovat eri komponenttien ominaisuuksia paremmat. Muoviteollisuudessa tällaiset luonnosta saatavat kuitumateriaalit ovat herättäneet erityistä kiinnostusta, koska niiden avulla voidaan laskea muovituotteiden hintaa, parantaa kappaleiden prosessoitavuutta, lisätä niiden kierrätettävyyttä ja jopa parantaa niiden ominaisuuksia. [1; 2; 3]

Muoviteollisuuden kiinnostus luonnonkuituja kohtaan on jatkuvassa kasvussa johtuen erityisesti uusista muovikappaleiden kierrätyksestä ja jätteiden hävittämistä koskevista lainsäädön muutoksista. Esimerkiksi autoteollisuudenalaa koskevat ympäristömerkinnät ovat tiukentuneet ja osien tulisi olla kierrätettäviä. Kuitenkin on todennäköistä, että luonnonkuituja käytetään lähinnä biohajoavissa ja kierrätettävissä tuotteissa sekä eirakenteellisissa ja puolirakenteellisissa kappaleissa niiden lasi- ja hiilikuitukomposiitteihin verrattuna heikommista mekaanisista ominaisuuksista johtuen. [1]

Luonnonkuitujen käyttöönottoa ajaa erityisesti niiden ympäristöystävällisyys ja uusiutuvuus raakamateriaaleina. Ne koostuvat hiilidioksidista ja vedestä, ja siten myös hajoavat takaisin lähtöaineikseen erilaisten ilmiöiden vaikutuksesta. Öljyvarojen vähenemisessä luonnonvaraisten materiaalien käytön mahdollisuus paljolti öljystä riippuvassa muoviteollisuudessa on erittäin kiinnostavaa. [2; 3; 4]

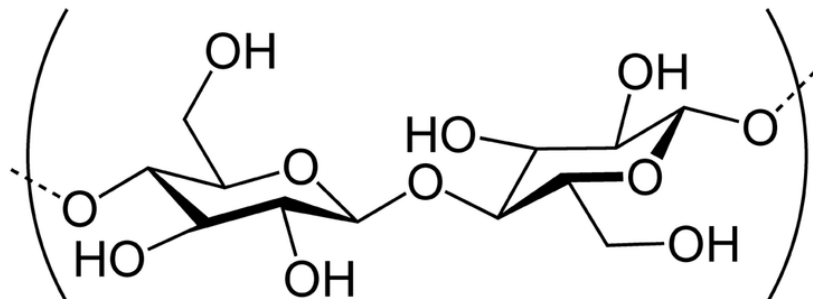
Luonnonkuitulujitettujen kestopuovikomposiittien käyttöä teollisuudessa rajoittavat erityisesti niiden pitkäaikaisominaisuudet. Kosteus, lämpötila ja ultraviolettisäteily muuttavat komposiitin ominaisuuksia pitkällä aikavälillä tehden monet komposiitit käyttökelvottomiksi. Näiden ympäristön aiheuttamien muutosten ymmärtämiseksi tehdään paljon erilaisia tutkimuksia. [4] Tässä työssä pyritään ymmärtämään erilaisten luonnonkuitulujitettujen kestopuovikomposiittien pitkäaikaiskäyttämistä ja tutki-
maan korotetun lämpötilan, UV-säteilyn ja veden absorption vaikutuksia komposiittikappaleiden fysikaalisiin, kemiallisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Tämä työ pohjautuu tuloksissaan osittain aikaisemmin LUOMA-projektissa tehdylle Tuomas Saaren diplomityölle ”Luonnonmateriaaliseostetut muovit ja biomuovit”, jossa tutkittiin erilaisten kuitujen ja matriisiaineiden sekä kuidun määrän, orientaation ja mahdollisen kytkentäaineen vaikutusta kappaleen fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin.

2 LUONNONKUIDUT

Muoviteollisuudessa kiinnostus luonnonkuituja kohtaan on kasvamassa johtuen lujite-muovien kierrätystä ja jätteiden hävittämistä koskevan lainsäädännön muutoksista. [1] Luonnonkuidut jaetaan alkuperänsä mukaan kasveista, eläimistä ja mineraaleista peräisin oleviin kuituihin. [1; 2; 5] Kasveista tai hedelmistä peräisin olevat kuidut ovat käytetyimpiä lujitteita muovikomposiiteissa. [2] Kasvikuituja saadaan kasvien rungoista, lehdistä, siemenkodista, siemenistä, hedelmistä ja pähkinöistä. Käytettyjä kasvikuituja ovat esimerkiksi pellava, juutti, hamppu, kenaf, kookos, puuvilla, rami, sisal ja soija. [1] Tyypillisiä muovien lujittamiseen käytettyjä mineraalikuituja taas ovat basaltti ja wollastoniitti. [1] Tässä työssä keskitytään erityisesti kestopuovikomposiitteihin, joissa luonnonmateriaalilujitteina käytetään kasviperäistä pellavaa ja sellua sekä mineraalimateriaali wollastoniittia.

2.1 Kasviperäisten luonnonkuitujen koostumus

Luonnonkuidut koostuvat yleensä selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä, pektiinistä, vahoista ja vesiliukoisista aineista. [2] Esimerkiksi pellava koostuu pääosin selluloosasta (60 %) sekä hemiselluloosasta (15 %), pektiinistä (2 – 3 %), ligniinistä (2 %) ja vahoista (1 %). [6] Selluloosa on kasviperäisten luonnonkuitujen pääosallinen komponentti, jota löytyy kasvisolujen soluseinästä. Syntyperäinen selluloosa on lineaarinen ja haaroittumaton kondensaatiopolymeeri, joka koostuu d-glukoosimolekyyleistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa β -1,4-glykosidisidoksilla. [2; 7] Monomeerit ovat liittyneet toisiinsa vastakkaissuuntaisin sidoksilla tarkoittaen, että joka toinen monomeeri on sitoutunut ketjuun siten, että sitä on kierretty noin 180° . [7]



Kuva 1. Selluloosan rakenteen toistuva yksikkö, jossa d-glukoosiyksiköt ovat liittyneet toisiinsa β -1,4-glykosidisidoksella. [Muokattu lähteestä 8]

Luonnollinen selluloosamolekyyli saattaa sisältää 14 000 toistuvaa yksikköä, mutta kuitujen valmistusta varten vaadittavan puhdistuksen jälkeen molekyyli useimmiten sisältää noin 2500 toistuvaa yksikköä eli monomeeriä. [2]

Selluloosan kuvassa 1 esitetty molekyylirakenne selittää yhdisteen kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Luonnonkuitujen mekaaniset ominaisuudet riippuvat niiden sisältämän selluloosan tyypistä, koska eri tavoin sitoutuneilla selluloosamolekyyleillä on eri geometria, joka määrittelee kuidun mekaaniset ominaisuudet. [2] Syntyperäinen selluloosa koostuu järjestäytyneistä, kiteisistä alueista sekä vähemmän järjestäytyneistä, amorfisista alueista. Kiteinen selluloosa voi esiintyä kahdenlaisena polymeerirakenteena; ojentuneena ketjuna ja kietoutuneena ketjuna. Ojentunutta tyyppiä kutsutaan nimellä selluloosa I ja kietoutunutta nimellä selluloosa II. Regeneroitu, tekninen selluloosa on tavallisesti tyyppiä II eikä sillä ole syntyperäisen selluloosan kaltaista Youngin moduulia tai vetolujuutta. [7]

Hemiselluloosa ei nimestään huolimatta ole varsinaisen selluloosan muoto. Sitä vastoin se koostuu erilaisista polysakkarideista sisältäen useita erilaisia sokერიyksikköjä selluloosan yhden toistuvan yksikön sijaan. Hemiselluloosalla on myös lineaarisen selluloosan rakenteen sijaan haaroittunut polymeerirakenne, jonka polymerisaatioaste on syntyperäisen selluloosan polymerisaatioastetta 10 – 100 kertaa pienempi. Hemiselluloosa on eri kasveissa rakenteeltaan hieman erilaista. [2]

Ligniinit ovat monimutkaisia hiilivetypolymeerejä, joilla on sekä alifaattisia että aromaattisia osia. Ligniini on mekaanisilta ominaisuuksiltaan selluloosaa selvästi heikompa. [2] Se on hydrofobinen yhdiste, jonka määrän lisäämisellä voidaan suojata selluloosakuitua esimerkiksi vedeltä. Sellussa on tavallisesti paljon ligniiniä. [7] Kasvipärisistä luonnonkuiduista löytyvä pektiini on yhteisnimitys sellaisille heteropolysakkarideille, jotka koostuvat polygalaktoosihaposta. Pekiini ei liukene veteen ennen osittaista neutralointia alkali- tai ammoniumhydroksidilla. Kasvipäristen luonnonkuitujen osat, jotka voidaan uuttaa pois orgaanisilla liuottimilla, ovat vahoja. Ne koostuvat erilaisista veteen liukenemattomista alkoholeista ja hapoista. [2]

Tässä työssä käytettävien selluloosakuitujen eli pellavan ja sellun mekaanisia ominaisuuksia verrattuna joidenkin kaupallisesti käytettyjen kuitulujitteiden mekaaniisiin ominaisuuksiin on koottu taulukkoon 1. [9]

Taulukko 1. Eri kuitujen ominaisuuksia. [9; 10; 11]

Kuitu	Tiheys (g/cm ³)	Halkaisija (μm)	Vetolujuus (MPa)	Youngin moduuli (GPa)	Murtovenymä (%)
Pellava	1,5	40-600	345-1500	27,6	2,7-3,2
Sellu	1,5	-	1000	40	4,4
Sisal	1,45	50-200	486-700	9-22	3-7
E-lasi	2,5	<17	3400	70	-
Hiili	1,4	5-7	4000	230-240	1,4-1,8

Pellava ja sellu ovat tiheydeltään ja siten myös painoltaan yleisesti käytettyä lasikuitua pienempiä ja kevyempiä. Kuidun vetolujuus ja Youngin moduuli eivät kuitenkaan ole aivan laajassa käytössä olevien hiili- ja lasikuitujen luokkaa. Toisaalta teollisesti valmistetut kuidut ovat usein luonnonkuituja hauraampia ja venyvät niitä vähemmän ennen murtumista. [9; 11]

2.2 Mineraalikuitujen koostumus

Polymeerikomposiittirakenteissa käytettyjä mineraalikuituja ovat esimerkiksi basaltti ja wollastoniitti. [1] Mineraaleja eli alkuaineita tai niiden yhdisteitä esiintyy sellaisenaan luonnossa, kuten kivissä. [12] Helpon saatavuuden takia niiden hinta on huomattavasti esimerkiksi teollisesti valmistettavaa lasikuitua halvempi. Tässä työssä käytettävää wollastoniittia käytetään lujitteena parantamassa komposiitin mekaanisia ominaisuuksia sekä esimerkiksi sen lämpö- ja mittapysyvyyttä. Lisäksi wollastoniitin lisääminen komposiittiin kasvattaa kappaleen kiteytymislämpötilaa ja siten esimerkiksi mahdollistaa lyhyemmän prosessointiajan ruiskuvaluprosessissa. [13]

Wollastoniitti on luonnossa puhtaanakin esiintyvä epäorgaaninen kalsium siliikaatti (CaSiO_3), jolla on yksinkertainen silikaattiketjurakenne. [12; 14; 15] Yleensä se muodostuu kalsiumkarbonaatin ja piin välisessä reaktiossa korkeassa lämpötilassa ja kovassa paineessa. [13] Se koostuu luonnollisesti kasvavasta kovalenttisesti sitoutuneesta piidioksidiverkostosta, jota rikkovat ja muokkaavat rakenteessa esiintyvät heikosti sitoutuvat kationit. Wollastoniitilla on hyvät eristysominaisuudet, sillä liuoksen ympäröimänä heikosti sitoutuvat kationit vapautuvat ympäröivään liuokseen ja korvautuvat vetyioneilla, jolloin muodostuu kovalenttisesti sitoutunut jäykempi verkosto, joka ei liukene yhtä helposti. [12; 15] Wollastoniittia on käytetty paljon polymeereissä parantamassa niiden mekaanisia ominaisuuksia. [14]

2.3 Kuitujen käsittely

Monet luonnonkuidut ovat kemialliselta luonteeltaan hydrofiilisiä eli vesihakuisia. Matriisipolymeeri on kuitenkin usein hydrofobinen eli vesipakoinen. Tämä kemiallisten luonteiden erilaisuus vaikeuttaa luonnonkuitujen ja polymeerimatriisin yhteensovittamista huonontaen komposiitin ominaisuuksia kuidun ja matriisin välisen repulsion aiheuttaman heikon rajapinnan takia. [2] Kuitu/matriisi -rajapinnan laatu onkin erittäin merkittävä käytettäessä luonnonkuituja polymeerikappaleiden lujitteina. [2; 16] Rajapinnan ominaisuuksien optimoimiseksi on käytössä fysikaalisia ja kemiallisia menetelmiä, joiden ansiosta adheesiota polymeerimatriisin ja luonnonkuidun välillä voidaan parantaa. Kuitujen modifioinnilla pyritään myös usein muokkaamaan kuitujen vedenabsorptio-ominaisuuksia. [2] Lisäksi luonnonkuitujen ja erityisesti mineraalikuitujen muokkaamisen on huomattu auttavan kuitujen tasapituisuudessa sekä niiden tasaisessa jakautumisessa muovattavassa materiaalissa. [16]

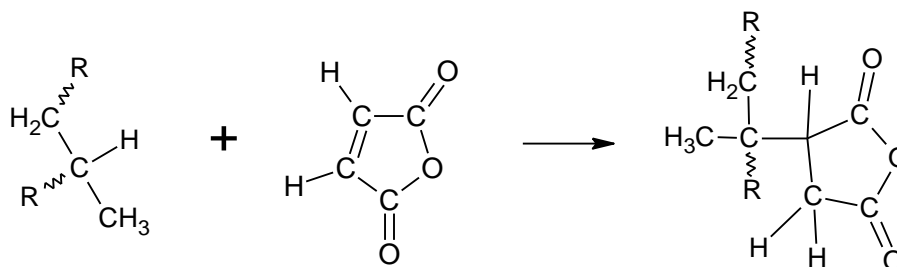
2.3.1 Selluloosakuidut

Fysikaaliset menetelmät kuitu/matriisi -rajapinnan adheesion parantamiseksi eivät muuta kuitujen kemiallista rakennetta, vaan ne muovaavat kuidun rakenteellisia ominaisuuksia, sekä sen pinnan ominaisuuksia vaikuttaen kuidun ja polymeerin väliseen mekaaniseen sitoutumiseen. Tyypillisiä menetelmiä ovat esimerkiksi kuitujen venytys, mankeointi sekä useita aineita sisältävien hybridikuitujen valmistus. [2]

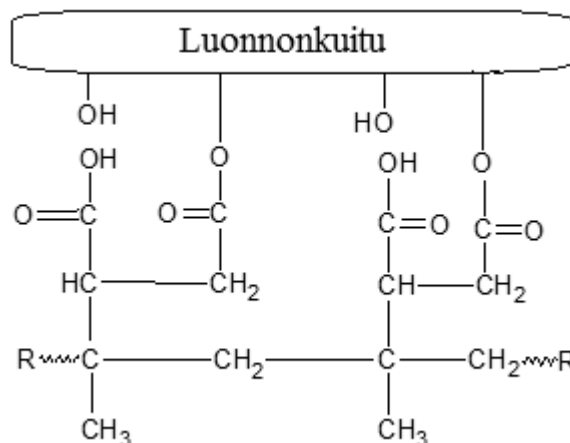
Korona- ja plasmakäsittelyn avulla kuidun pinnan hapettuminen aktivoidaan, jolloin kuiduissa olevien selluloosapolymeerien pintaenergia muuttuu korkeammaksi tai matalammaksi. Käsittelyillä voidaan luonnonkuidun pintaan aikaansaada aldehydiryhiä, ristosilloittumista tai vapaita radikaaleja, jotka helpottavat kuitujen kiinnittymistä polymeerimatriisiin. Korona- ja plasmakäsittelyillä on onnistuttu esimerkiksi parantamaan selluloosa + polypropeeni -komposiittien mekaanisia ominaisuuksia. [2]

Kuidun ja polymeerimatriisin väliin voidaan myös tuoda kolmas materiaali, jolla on sellaiset ominaisuudet, jotka ovat kuidun ja matriisin ominaisuuksien välimaastossa. Tällaiseen materiaalien väliseen kytkentään on olemassa useita keinoja. Kytkentäaineilla voidaan poistaa heikko rajakerros, luoda kestävä ja joustava kerros, luoda ristosilloittunut välifaasi, parantaa kuitujen kostumista polymeerimatriisilla vaikuttamalla kuidun pintajännitykseen, muodostaa kovalenttisia sidoksia materiaalien välille tai muokata kuidun pinnan happamuutta. Kytkentäaineen valinta komposiitissa on usein monimutkainen ongelma. Valinnassa tulee huomioida välifaasin muoto, siinä tapahtuvat happo-emäs-reaktiot, sen pintaenergia ja kastumisilmiö. Käytettyjä kytkentäaineita ovat esimerkiksi PVC- eli polyvinyyliklorididis dispersiot polystyreeni + selluloosa -komposiitissa sekä isosyanaatti selluloosakuitulujitetuissa PVC tai polystyreeni komposiiteissa. Esimerkiksi asetylaatiossa orgaanisten luonnonkuituketjujen veden molekyylin kanssa reaktiiviset OH-, SN- ja NH₂-ryhmät saadaan reagoimaan asetyyliiryhmän kanssa vähentäen kuidun hydrofiilisyyttä. [2]

Maleiinihappoanhydridioksastettu polyeteeni eli MAPE on havaittu tehokkaaksi kytkentäaineeksi korkean tiheyden polyeteenin ja selluloosakuitujen välillä. MAPE lisää polyeteenin joukkoon sekoittamalla ennen kompaundointia tai sen aikana, joten sen käyttö on helppoa. Sen on havaittu toimivan parhaiten kohtuullisen pienissä määrissä (≤ 3 p-%). Korkeilla konsentraatioilla kytkentäaineen ylimäärä aikaansaa sivutuotteita häiriten kytkentäreaktiota johtaen huonompaan sitoutumiseen kuidun ja matriisin välillä. Ylimäärä kytkentäainetta saattaa myös kasvattaa kuidun ja matriisin välisen rajapinnan paksuutta lisäten näin lujuudeltaan komposiitin heikon kohdan osuutta. [17] Polypropeenimatriisin kytkentäaineena käytetyn maleiinihappoanhydriksidioksastetun polypropeenin eli MAPP:n kemiallinen rakenne sekä sen reaktiota kuidun pinnan hydroksidiryhmien kanssa on havainnollistettu kuvissa 2 ja 3. Kuvissa R tarkoittaa hiilivetyketjua. [18]



Kuva 2. Polyeteenin ja maleiinihappoanhydridin reaktiosta saadaan MAPP-kytkentäaine. [Muokattu lähteestä 18]



Kuva 3. MAPP-kytkentäaineen karbonyyliryhmät reagoivat luonnonkuidun pinnassa olevien hydroksyyliiryhmien kanssa kiinnittäen kuidun ja polymeerin (tässä tapauksessa polypropeenin) kovalenttisesti yhteen. [Muokattu lähteestä 18]

Tavallisesti selluloosakuitujen pintakäsittely on siis tärkeä vaihe luonnonkuitu-komposiitin valmistuksessa. Kuitenkin biohajoavissa komposiiteissa, kuten Mater-Bi + selluloosakuitu -komposiiteissa kuitujen pintakäsittely ei usein ole tarpeen kuidun ja matriisin paremman adheesion edistämiseksi. [19 s.997] Tärkkelyspohjainen Mater-Bi on hydrofiilinen polymeeri, joten sen ja hydrofiilisen luonnonkuidun kemialliset rakenteet ovat samankaltaiset jo ennen kuidun käsittelyä. Pintakäsittely voi biohajoavienkin polymeerien tapauksessa kuitenkin olla hyödyllistä esimerkiksi komposiitin vesiabsorptiotaipumusta pienennettäessä. Sekä kuidun, että matriisin hydrofiilisyydestä johtuen biohajoavilla komposiiteilla on tapana absorboida vettä enemmän kuin pelkkä kuitu tai matriisi absorboisi, joten pintakäsittely voi sovelluksesta riippuen olla hyvinkin tärkeää. [19 s.997 – 999]

Tärkkelyspohjaisiin matriiseihin lisättäessä luonnonkuituja voidaan käsitellä esimerkiksi silaanilla tai kuitujen pinta voidaan huuhtoa emäksellä tai valkaista. Näin pyritään aikaansaamaan reaktioita funktionaalisten ryhmien välille, jolloin vesimolekyylien absorboituminen rakenteeseen hankaloituu. Lisäksi joitakin fysikaalisia menetelmiä, kuten plasma- ja koronakäsittelyä sekä laser- ja gammasädekäsittelyä käytetään. Monien menetelmien lisäksi pelkkä kuitujen huolellinen kuivaus ennen kompaundointia parantaa usein komposiitin ominaisuuksia pitäen samalla valmistuskulut alhaisina. Biohajoavissa kappaleissa kuidun pintakäsittelyssä on huomioitava, että käsittely saattaa

hidastaa kappaleen hajoamisprosessia tai pahimmassa tapauksessa jopa estää kappaleen täydellisen biohajoamisen. [19 s.997 – 999]

2.3.2 Wollastoniitti

Selluloosakuitujen tavoin, myös wollastoniittia käsitellään sen ja polymeerimatriisin välisen paremman adheesion saavuttamiseksi. Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa erittäin korkean molekyyli­massan polyeteeniin lisättävää erästä wollastoniittikuitua käsiteltiin silaanilla, toista titanaatilla ja kolmatta näiden yhdistelmällä. Näiden käsittelyjen jälkeisissä testeissä huomattiin, että wollastoniittikuitujen ja polyeteenin välinen adheesio oli kasvanut. [20]

Silaanikäsittelyssä hydrolisoidun metakrylaattihapon silaaniesterin hydrolisoituva hydroksyyli­ryhmä (OH) reagoi kondensaatioreaktiossa wollastoniitin pinnalla esiintyvien silikaattiryhmien kanssa muodostaen siloksaanisidoksia. Muovauksen aikana wollastoniitin pinnalle sitoutuneiden hydrolisoitujen metakryyli­hapon silaaniesterien vapaana olevat toiminnalliset ryhmät kopolymerisoituvat polyeteenin tyydyttymättömi­en sidosten kanssa. Tällöin muodostuu kemiallisesti sitoutunut rajapinta, jossa hydroli­soitu metakryyli­hapon silaaniesteri on sitoutunut sekä wollastoniittiin, että polyeteeniin pitäen nämä materiaalit yhdessä. [16]

3 LUONNONKUITUKOMPOSIITIT

Kuitujen käsittelyn tarjoamien komposiittien ominaisuuksien parantumisen, kuten veden absorption vähentämisen seurauksena, yritykset ovat yhä useammin kiinnostuneita käyttämään katkottuja tai jatkuvia luonnonkuituja dimensiotarkkoja ovipaneeleja, profiileja, kattojärjestelmiä ja muovattuja kappaleita valmistettaessa. Myös lyhyiden luonnonkuitujen käyttö muovattavassa seoksessa tekee tuotteesta kustannustehokkaamman vaikka varsinaisena lujitekuituna olisikin lasikuitu. Kuitenkin mineraalikulitujen liiallinen lisääminen lasikuitukomposiitin muovattavaan ainekseen lisää myös työstökoneiden eroosiota. [16]

Toistaiseksi erityisesti Euroopan autoteollisuus on osoittanut suurta kiinnostusta luonnonkuitujen käyttöä kohtaan, koska teollisuudenalaa koskevat ympäristömääräykset ovat tiukentuneet. Auton osien tulisi olla mahdollisimman kierrätettäviä ja niiden hävittäminen ei saa rasittaa luontoa. Näyttäisi kuitenkin siltä, että luonnonkuitujen tulevaisuus on etupäässä tuotteissa, joilta edellytetään ennen kaikkea biohajoavuutta ja kierrätettävyyttä, sekä tuotteissa, joille muut lujitekuidut antavat tarpeettoman hyvät mekaaniset ominaisuudet. Tyypillisiä tuotteita voisivat siis olla ei-rakenteelliset ja puolirakenteelliset kappaleet. [1]

3.1 Luonnonkuitukomposiittien ominaisuudet

Luonnonkuidut ovat raakamateriaalina uusiutuvia ja niiden saatavuus on lähes rajatonta. Niiden voidaan sanoa olevan ympäristöystävällisiä. Esimerkiksi, kun tutkittiin luonnonkuiduilla vahvistettuja muovikomposiittien hiilidioksidipäästöjä, niiden hajoamisprosessissa huomattiin, että siinä vapautuvan hiilidioksidin määrä on rinnastettavissa siihen hiilidioksidin määrään, jonka kuidut käyttävät kasvaessaan. [2] Luonnonkuidut eivät teollisesti valmistettavia kuituja vastoin tavallisesti myöskään ärsytä ihoa ja ne kuluttavat vähemmän työkaluja. [1] Abrasiivisen kulutuksen vähentyessä säästetään valmistukseen käytettävissä materiaaleissa ja komposiittien valmistusprosessissa ylipäänsä. [2] Tavallisesti luonnonkuitulujitetuilla muovikomposiiteilla on hyvä iskulujuus ja iskusitkeys sekä äänieristysominaisuudet. Alhaisen tiheyden seurauksena myös kuitujen ominaislujuudet ja -moduulit ovat hyvät. [1]

Kuitenkin kuitujen käyttöä rajoittavat niiden herkkyys lämmölle, niiden herkkä taipumus absorboida vettä ja kosteutta ympäristöstä, sekä niiden taipumus sienten ja hyönteisten hyökkäyksille. [1] Myös ominaisuuksiltaan tasalaatuisten kuitujen valmistaminen on haastavaa [1; 2], jolloin valmistettavien kappaleiden mitoitus on hankalaa ja siinä käytetäänkin suuria varmuuskertoimia. Kuitujen tartunta matriisimuoviin sekä kuitujen kostuminen muovilla on heikkoa ilman adheesioneidistäjiä. Kappaleiden valmistus on melko hidasta ja valmistuksen aikana saattaa vapautua epämiellyttäviä hajuja. Näiden negatiivisten ominaisuuksien välttämiseksi kuituja jälkikäsitellään. Jälkikäsitte-

kuitenkin tavallisesti nostaa kuitujen hintaa ja saattaa heikentää käsittelemättömillä kuiduilla saavutettuja iskulujuus- ja iskusitkeysominaisuuksia. [1] Juuri luonnonkuidun käytettävyyttä lisäävän jälkikäsitteilyn nostaman hinnan takia lasikuitu on monissa sovelluksissa valmistajalle vetoavampi vaihtoehto. [2] Lisäksi jälkikäsitteilyllä saatetaan menettää luonnonkuitulujitetun kappaleen parhaita ominaisuuksia lasikuitulujitettuun kappaleeseen verrattuna, kuten sen kierrätysmahdollisuus. [1]

Verrattuna lasikuituihin, luonnonkuitujen terminen stabiilius on rajoitettu korkeimmillaan 230 °C:n, mikä rajoittaa myös matriisiaineena käytettävien kestopuovien valikoimaa, koska komposiitin prosessointilämpötila ei saa ylittää luonnonkuitujen terminen stabiiliuden ylärajaa. Matriisiaineina luonnonkuitulujitetuissa komposiiteissa voidaan käyttää useimpia polyolefiineja, kuten tässä työssä käytettyä korkean tiheyden polyeteeniä (PE-HD) [2], jonka alhaisin prosessointilämpötila on vain 150 °C. [11] Lisäksi tässä työssä matriisiaineina käytetään polypropeenä sekä Mater-Bi CF04A biohajavaa polymeeriä. Tämän synteettisesti valmistetun tärkkelyspohjaisen kestopuovipolymeerin sulamispiste on noin 130 °C, joten sen seostaminen luonnonkuiduilla ei tuota tämän suhteen ongelmia. Mater-Bi:n viskositeetti on esimerkiksi polyeteenin viskositeettiin verrattuna varsin pieni ja Mater-Bi kappaleet ovatkin usein elastisia. [21; 22]

3.2 Ominaisuuksien muokkaaminen

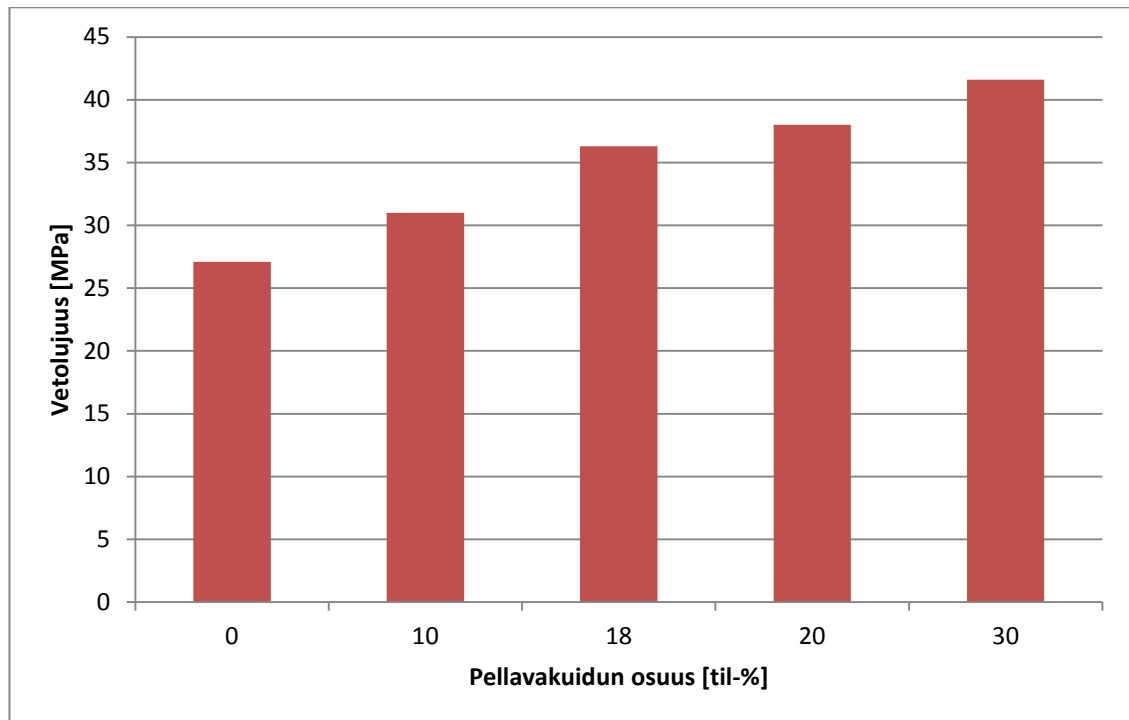
Kuitujen vaikutuksesta polymeerikomposiitin ominaisuuksiin on tehty paljon tutkimuksia. Komposiittirakenteisten kappaleiden ominaisuuksiin vaikuttaa aina komposiitista riippuen vähintään kolme asiaa: matriisiaineen ominaisuudet, kuitujen ominaisuudet, sekä näiden kahden materiaalin välisen rajapinnan ominaisuudet. Komposiittimateriaalin heikoin kohta on usein juuri kuitujen ja matriisin välisellä rajapinnalla, jossa eri materiaalit liukuvat toistensa lomassa erityisesti, jos komposiitin materiaalien kemiallisen luonteen tai fysikaalisen muodon välillä on suuret erot. [20] Polymeeri + mineraalikuitu -komposiitin, kuten polymeeri + kasvikuitu -komposiitinkin ominaisuudet riippuvat erityisesti kuidun määrästä komposiitissa sekä kuidun ja matriisin välisen rajapinnan luonteesta, jota voidaan parantaa esimerkiksi kuidun jälkikäsitteilyillä (kappale 2.3). [13] Lisäksi lujitekuitujen tyyppi, orientaatio ja muoto vaikuttavat lopullisen komposiitin ominaisuuksiin. [13; 19 s.1005 - 1007]

3.2.1 Selluloosakuidut lujitteena

Eri selluloosakuitujen vaikutuksia erilaisissa polymeerimatriiseissa on tutkittu kohtuullisen paljon. Tässä selvityksessä keskitytään kuitenkin lähinnä sellu- ja pellavakuitulujitetujen korkean tiheyden polyeteenikappaleiden (PE-HD), polypropeenikappaleiden (PP) ja Mater-Bi-kappaleiden ominaisuuksiin.

Eräässä tutkimuksessa on verrattu kierrätetyn PE-HD:n ja kierrätetystä PE-HD:stä ja 10 til-% pellavakuidusta valmistettujen komposiittien lujuusominaisuuksia. Tutkimuksessa puuvillan lisäys komposiittiin jäykisti kappaletta ja laski sen murtovenymää pelkän kierrätetyn polymeerin 20 % murtovenymästä komposiitin vain 5 %

murtovenymään. Samaisessa tutkimuksessa havaittiin, että eniten PE-HD + pellava -komposiitin vetolujuuteen vaikutti juuri komposiitin pellavakuitupitoisuus. Kuitupitoisuuden kasvaessa myös Youngin moduuli kasvoi. [6] Lujuusominaisuuksien kasvaminen on oletettua, koska komposiittimateriaali pystyy siirtämään jännityksen lujien kuitujen kannateltavaksi pelkän matriisin sijaan. [23] Kuvassa 4 on esitetty pellavakuidun tilavuusosuuden vaikutusta PE-HD + pellava -komposiitin vetolujuuteen. [6]



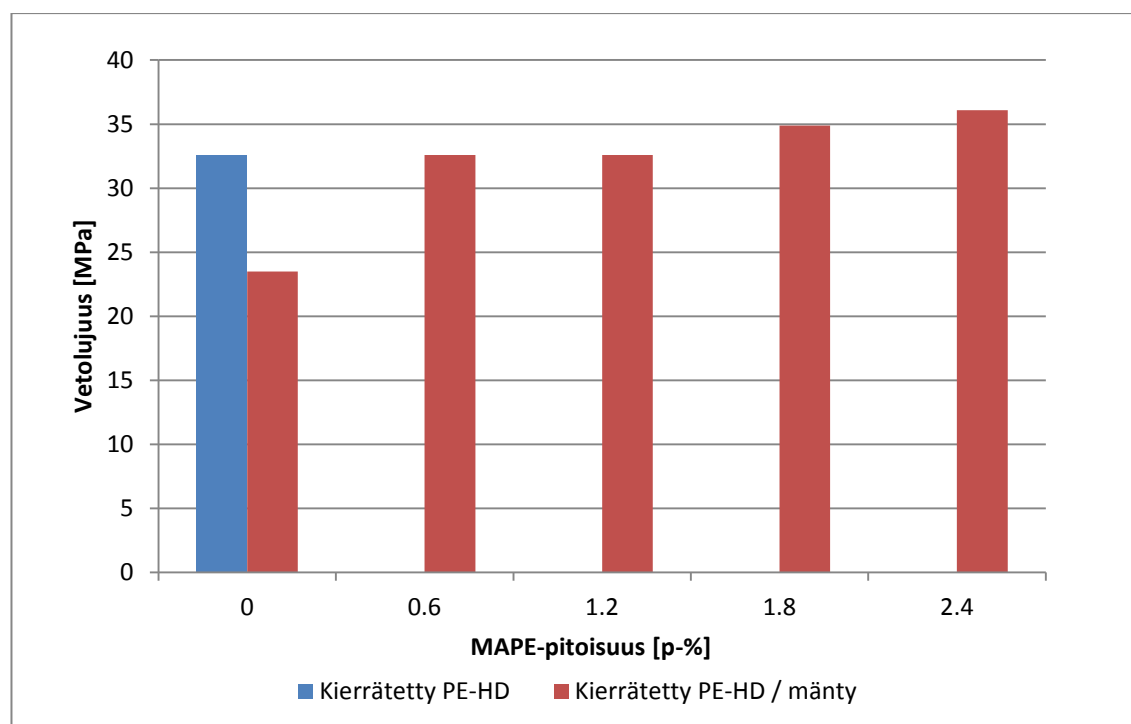
Kuva 4. Pellavakuidun tilavuusosuuden (til-%) vaikutus PE-HD + pellava -komposiitin vetolujuuteen (MPa). [Muokattu lähteestä 6]

Kappaleiden lujuus siis kasvaa pellavakuitupitoisuuden kasvaessa, mutta samalla myös kappaleen sitkeys laskee ja se murtuu jo pienemmillä venymillä. Kuten kuvasta 4 huomataan, pellavakuidun tilavuusosuuden lisäys nostaa vetolujuutta tasaisesti aina 20 til-% asti. Tästä eteenpäin tutkimuksessa mitatut vetolujuudet vaihtelivat paljon kappaleittain, minkä arvioidaan johtuvan pellavakuitujen kerääntymisestä kuitukimppuihin, ja niiden huonosta kastumisesta matriisiaineella. [6] Tärkkelyspohjaisille komposiiteille on myös havaittu, että lujuusominaisuudet kasvavat tiettyyn kuitupitoisuuteen asti, minkä jälkeen ne pysyvät samana ja lähtevät lopulta jopa laskuun. [19 s. 1005 - 1007]

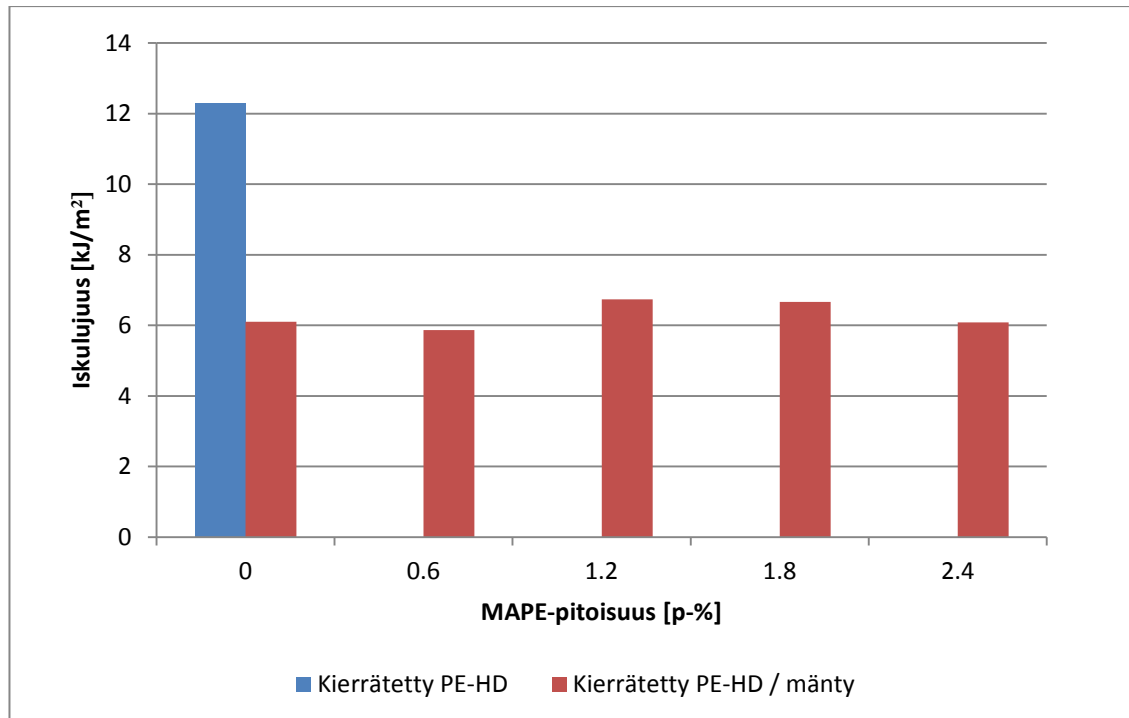
Pellavakuidun määrän lisääminen myös Mater-Bi polymeerissä kasvattaa kappaleen Youngin moduulia ja vetolujuutta. Puhtaan Mater-Bi-kappaleen murtovenymä on tavallisesti muiden polymeerien murtovenymää jopa kymmenen kertaa suurempi, jopa 32,2 %. Kuidun lisäyksen jälkeen suurin muutos Mater-Bi + pellava -komposiitissa onkin sen murtovenymän pieneneminen, joka 25 til-% kuitukonsentraatiolla on havaittu laskevan vain 1,9 %:iin. [23] Tietyillä tärkkelyspohjaisilla polymeerimatriisi + luon-

nonkuitu -yhdistelmillä on saatu komposiitille jopa 200 – 250 MPa:n vetolujuus, joka on verrattavissa esimerkiksi teräksen vetolujuuteen. [19 s. 1005 – 1007]

Kuitulujitteen määrän lisäksi myös PE-HD-matriisiaineen ja selluloosakuidun välisellä rajapinnalla adheesiota parantavien kytkentäaineiden käyttö vaikuttaa komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin. Esimerkiksi lisättäessä 30 p-% mäntykuitua kierrätettyyn PE-HD:iin, sen vetomoduuli kasvoi 50 %, mutta vetolujuus ja iskulujuus laskivat selvästi. Tämän arvioitiin johtuvan hydrofiilisen mäntykuidun ja hydrofobisen polyeteenimatriisin välisestä huonosta adheesiosta. Lisättäessä kytkentäaineita, kuten MAPE:a saatiin veto- ja iskulujuudelle kuvien 5 ja 6 mukaiset riippuvuudet. Kyseisessä tutkimuksessa vertailtiin useampia kytkentäaineita, mutta tässä on käyty läpi vain tässäkin työssä käytettävän MAPE:n vaikutukset. [24]



Kuva 5. MAPE-pitoisuuden (p-%) vaikutus kierrätetty PE-HD + mäntykuitu -komposiitin vetolujuuteen (MPa) sekä vertailuna kierrätetyn mäntykuitua sisältämättömän PE-HD:n vetolujuus (MPa). [Muokattu lähteestä 24]



Kuva 6. MAPE-pitoisuuden (p-%) vaikutus kierrätetty PE-HD + mäntykuitu - komposiitin iskulujuuteen (kJ/m^2) sekä vertailuna kierrätetyn mäntykuitua sisältämättömän PE-HD:n iskulujuus (kJ/m^2). [Muokattu lähteestä 24]

Vetolujuuden laskua saatiin kompensoitua MAPE:n avulla ja sitä pystyttiin jopa kasvattamaan pelkän polymeerimateriaalin vetolujuutta suuremmaksi lisäämällä yli 1,8 p-% kytKentäainetta. Sen sijaan MAPE:n lisäämisellä ei ollut huomattavaa vaikutusta komposiitin iskulujuuteen, joka oli selvästi pelkän polymeerimateriaalin iskulujuutta alhaisempi. [24]

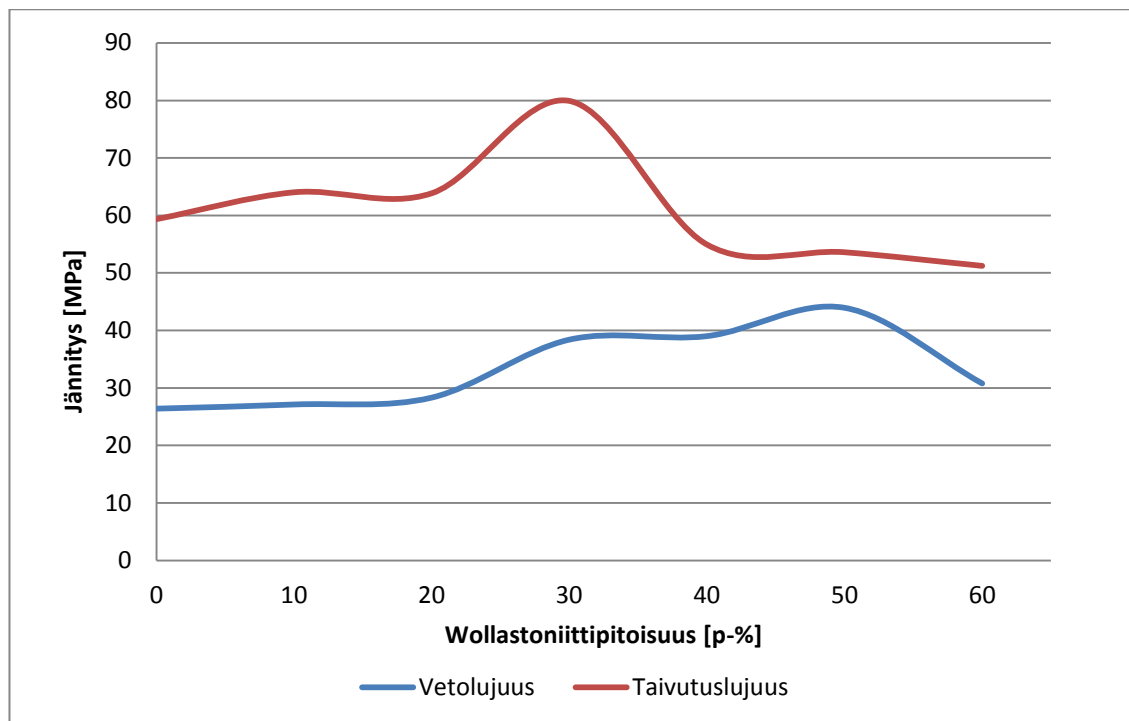
Myös komposiittikappaleiden prosessointi vaikuttaa kappaleen mekaanisiin ominaisuuksiin. Mater-Bi + selluloosakuitu -komposiiteille on tutkimuksissa esimerkiksi havaittu, että kuitujen mekaaninen jännitys esikäsitteilyn aikana saattaa parantaa komposiitin mekaanisia ominaisuuksia. Tämän uskotaan johtuvan kuidun rakenteen muuttumisesta jännityksen johdosta venytyksen aikana. [19 s.1014] Tässä työssä kaikki kappaleet valmistetaan kuitenkin samalla tavoin ruiskuvalamalla. Aikaisemmissa LUOMA-projektin tutkimuksissa on havaittu pellava- ja sellukuitujen lisäämisen kasvattavan PE-HD- ja Mater-Bi-kappaleiden vetolujuutta ja Youngin moduulia sekä yli 5 til-% kuitupitoisuuksilla kasvattavan myös PP:n lujuusominaisuuksia. Kuitujen lisäämisen on havaittu myös laskevan kappaleiden murtovenymää. KytKentäaine MAPE on tutkimuksissa myös oletetusti parantanut kappaleiden Youngin moduulia ja vetolujuutta selvästi. [25]

3.2.2 Wollastoniitti komposiitissa

Wollastoniitin ja muiden mineraalikuitujen vaikutuksesta polymeerikomposiittiin on tehty jonkin verran erilaisia tutkimuksia. Tavallisimmin tarkasteltuja polymeeri + wollastoniitti -komposiittien ominaisuuksia ovat veto- ja taivutuslujuudet, Youngin moduu-

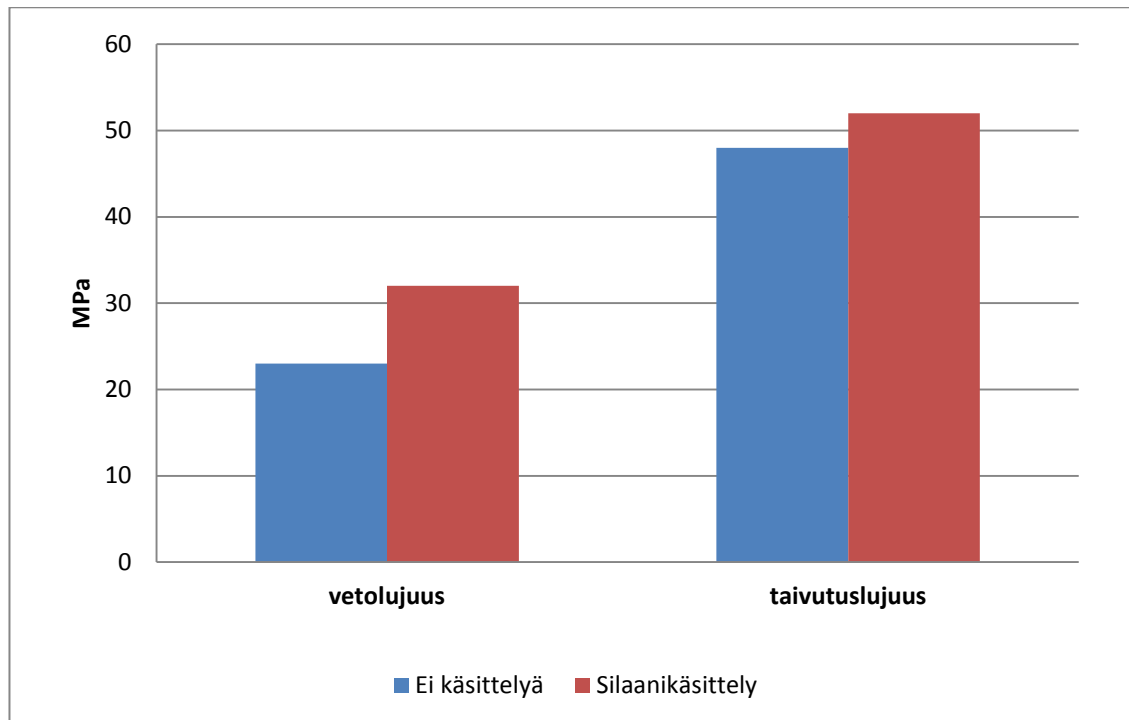
li, murtumislujuus ja murtovenymä sekä absorptio suuruus ja UV-säteilyn vaikutus edellä mainittuihin ominaisuuksiin. [16; 20; 26]

Usein wollastoniitin määrän lisääminen komposiittirakenteeseen sekä kuitujen kuitu/matriisi -rajapinnan adheesiota parantava pintakäsittely kasvattavat myös komposiitin mekaanisia ominaisuuksia. Kuitenkin on huomattu luonnonkuitujen tavoin, että tietyn wollastoniittipitoisuuden jälkeen mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus ja kappaleen rikkoutumiseen vaadittavan energian määrä, alkavat laskea. [20; 26] Eräässä tutkimuksessa havaittiin, että wollastoniittia voidaan lisätä polyesterimatriisiin lujitteeksi aina 50 p-% asti siten, jotta sen vaikutus komposiitin vetolujuuteen olisi kasvattava. [16] Oheisissa kuvissa 7 ja 8 on havainnollistettu wollastoniittipitoisuuden sekä wollastoniittikuidun silaanikäsittelyn vaikutuksia wollastoniittilujitetun polyesterinin veto- ja taivutuslujuuteen.



Kuva 7. Wollastoniittipitoisuuden (p-%) vaikutus polyesteri + wollastoniitti -komposiitin veto- ja taivutuslujuuteen. [16]

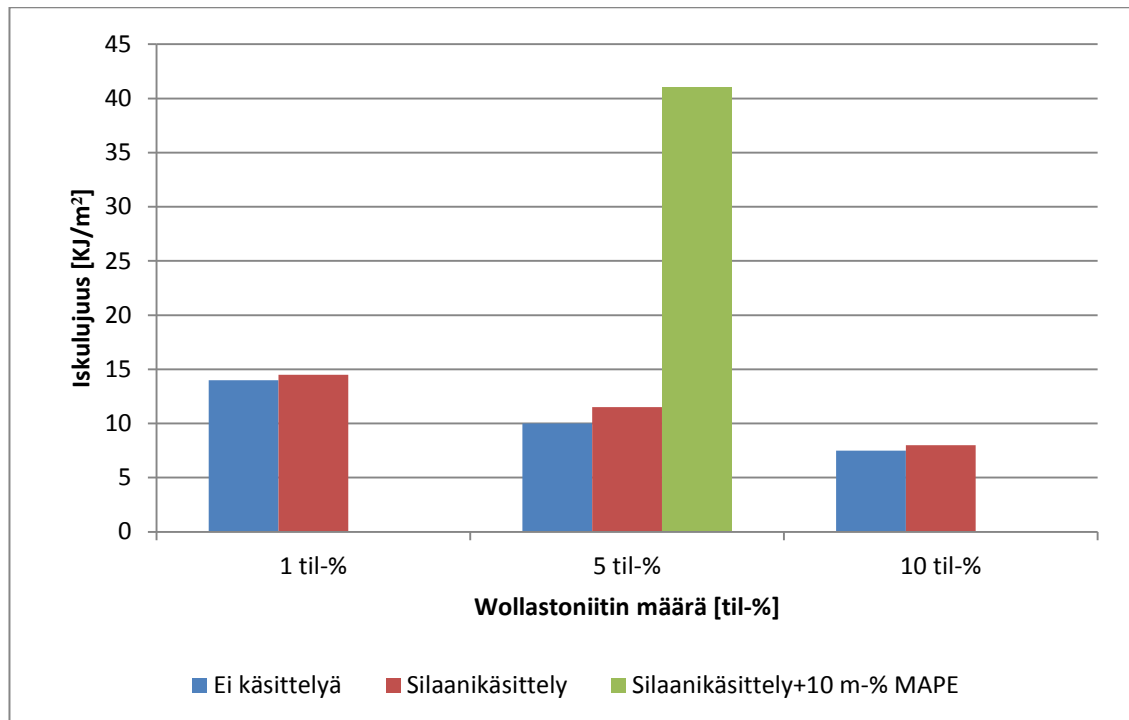
Parhaimmillaan 50 p-%:n wollastoniittipitoisuudella polyteenikomposiitin vetolujuus saatiin kasvamaan 66 % ja 30 p-%:n wollastoniittipitoisuudella komposiitin taivutuslujuus kasvoi 35 %. [16] Toisessa samankaltaisessa tutkimuksessa vetolujuuden havaittiin nousevan hitaasti siten, että kun komposiittirakenteessa oli 40 til-% wollastoniittia, vetolujuus kasvoi niinkään 40 % seostamattomaan polyeteeniin verrattuna. Wollastoniitin lisäyksellä oli sen sijaan laskeva vaikutus polyteenikappaleen iskulujuuteen. Jo pienet mineraalikuidun lisäykset laskivat iskulujuutta huomattavasti. Myös kappaleen prosessoitavuus huononi, kun wollastoniitin tilavuusosuus ylitti 12 til-% johon materiaalin viskositeetin kasvusta. [13]



Kuva 8. Wollastoniittikuidun silaanikäsittelyn vaikutus polyesteri + wollastoniitti -komposiitin veto- ja taivutuslujuuteen. [Muokattu lähteestä 16]

Kuvasta 8 voidaan päätellä, että wollastoniittikuitujen silaanikäsittely kasvattaa sekä veto-, että taivutuslujuutta. Polyesteri + wollastoniitti -komposiitin vetolujuus saatiin wollastoniitin silaanikäsittelyllä 39 % käsittelemättömän wollastoniitin komposiitin vetolujuutta suuremmaksi. Taivutuksessa sama kasvun määrä oli 5 %. Nämä muutokset selittyvät sillä, että pintakäsittelyn seurauksena wollastoniittipartikkelien hajaantuminen matriisissa ja niiden adheesio polyesterimatriisin kanssa on parantunut. Ilman pintakäsittelyä ja suurilla wollastoniittikonsentraatioilla wollastoniitin kastuminen matriisiaineeksi huononee ja se muodostaa helposti agglomeraatteja eli kerääntymiä, jotka voivat johtaa kappaleen epätasaiseen kutistumaan ja huokoisuuteen komposiitissa. Huonon adheesio ja huokoisuuden seurauksena kuorma ei jakaudu tasaisesti vaan tulee heikon matriisiaineen kannettavaksi, jolloin kappaleen mekaaniset ominaisuudet laskevat. [16; 26]

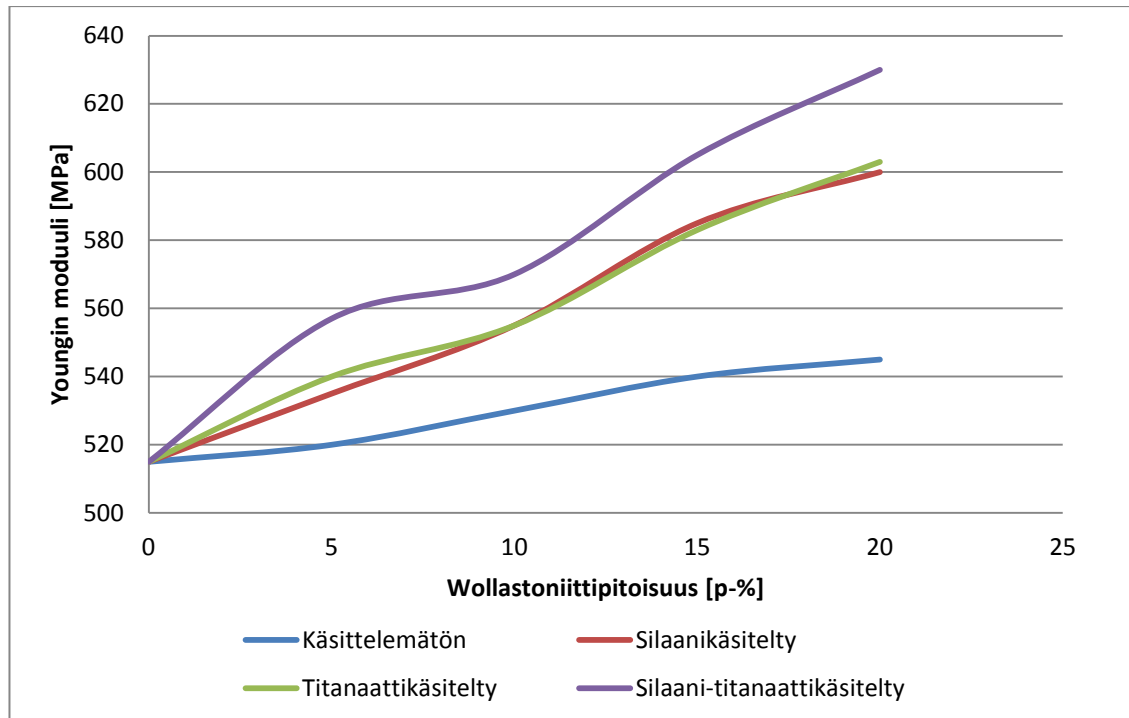
Wollastoniittin pintakäsittelyn vaikutuksia on tutkittu myös polyeteenikomposiitissa. 1, 5 ja 10 til-% wollastoniittia sisältävien polyeteenikappaleiden mekaanisia ominaisuuksia verrattiin vastaavien kappaleiden ominaisuuksiin, joissa wollastoniitti oli käsitelty aminopropyli trimetoksyylisilaanilla. Lisäksi vertailun vuoksi testattiin myös polyeteenikappale, jossa oli 5 til-% silaanikäsiteltyä wollastoniittia sekä 10 m-% kyt-kentäaineena toimivaa maleiinihappoanhydriksidiokastettua polyeteeniä (MAPE). Wollastoniitin pintakäsittelyllä ei huomattu merkittävän suurta vaikutusta polyeteenikomposiitin vetolujuuteen. Wollastoniitin pintakäsittelyn ja pitoisuuden sekä MAPE:n vaikutukset polyeteenikomposiitin iskulujuuteen on kuvattu kuvassa 9. [13]



Kuva 9. Wollastoniitin määrän ja pintakäsittelyn vaikutukset polyeteenikappaleen iskulujuuteen. [Muokattu lähteestä 13]

MAPE kytKentäainetta lisättäessä polyeteeni + wollastoniitti -komposiitin iskulujuus oli huomattavasti, noin 300 %, suurempi kuin ilman kytKentäainetta. SEM-analyysillä murtumispintaa kyseisessä tutkimuksessa tutkittaessa havaittiin, että iskulujuuden kasvu johtuu siitä, että ilman kytKentäainetta (MAPE), polyeteenin ja wollastoniitin pinnan välillä ei näy sitoutumista. MAPE:a lisättäessä polyeteenin ja wollastoniittikuitujen välillä sen sijaan oli hyvä adheesio. [13]

Iskulujuudella mitataan materiaalin sitkeyttä, joka kuvaa materiaalin kykyä vastustaa murtumista. Vaikka wollastoniitti laskeekin monien komposiittien iskulujuutta, voidaan sitä käyttää lisäämässä joidenkin erittäin hauraiden polymeerien iskulujuutta. Esimerkiksi erittäin korkean molekyyli­massan polyeteenissä (UHMWPE) polymeeriketjut ovat erittäin pitkiä ja polymeerillä onkin korkea vetolujuus. Wollastoniitin lisääminen tällaiseen rakenteeseen laskee sen vetolujuutta, koska matriisin jatkuvuus rikkoutuu seosaineita lisättäessä. Kuitenkin eräässä tutkimuksessa polymeerin Youngin moduuli nousi 24 %, kun wollastoniittia lisättiin 20 p-%. Tämä selittyy sillä, että wollastoniittikuidut vähentävät polyeteeniketjujen liikettä, mikä taas kasvattaa moduulia. Youngin moduulin muutosta ja kuitujen pintakäsittelyn vaikutusta wollastoniittipitoisuuden funktiona UHMWPE + wollastoniitti -komposiitissa on kuvattu kuvassa 10. [20]



Kuva 10. UHMWPE + wollastoniiiti -komposiitin Youngin moduulin muutos (MPa) ja wollastoniiittikuitujen pintakäsittelyn vaikutus moduuliin komposiitin wollastoniiittipitoisuuden (p-%) funktiona [Muokattu lähteestä 20]

Lisäksi on huomattu että wollastoniiittikuitujen lisäämisellä hauraaseen UHMW-PE:iin, ja erityisesti kuitujen pintakäsittelyllä, on suuri vaikutus kulumista vastaan. Luonnonkuitulujitetun polymeerimatriisin kulumismekanismit sisältävät lähinnä kuitujen ja matriisin välisen adheesion peittämisen ja kuitujen eroamisen matriisista, matriisin leikkauskulumisen, sekä sen halkeamisen ja murtumisen. UHMWPE + wollastoniiiti-kappaleen pintaa hiottaessa valurautakappaleella, vaadittiin pelkän komposiitin hiomiseen verrattuna suurempi kitka wollastoniiittikuitujen repimiseen irti matriisista. Näin ollen, wollastoniiittikuitujen lisääminen matriisiin lisäsi myös komposiitin kulumiskestävyyttä. Tutkimuksessa kulumiskestävyyden huomattiin olevan korkeimmillaan, kun wollastoniiittia oli noin 10 p-% komposiitissa ja sen huomattiin paranevan wollastoniiitin pintakäsittelyllä. Yli 10 p-% wollastoniiittiseostuksella kulumiskestävyys laski, koska kuidut halkesivat ja irtosivat komposiitista helposti UHMWPE-matriisin pitkäketjuisen rakenteen muututtua suuren wollastoniiittilisäyksen seurauksena. Tällöin kuidut eivät olleet enää yhtä hyvin kyllästettyjä matriisiaineksella, ja olivat siten alttiimpia kulumiselle. [20]

Aikaisemmissa LUOMA-projektin mittauksissa on huomattu wollastoniiitin lisäämisen PE-HD- tai Mater-Bi-kappaleeseen kasvattavan sen vetolujuutta ja Youngin moduulia. Suurin vaikutus wollastoniiitin lisäämisellä PE-HD-kappaleeseen on kuitenkin ollut kappaleen murtovenymään, jota wollastoniiitin lisääminen on kasvattanut huomattavasti. [25]

4 VEDEN ABSORPTIO JA KOROTETTU LÄMPÖTILA

Luonnonkuitulujitettujen kestopuovikomposiittien käyttöä teollisuudessa rajoittavat erityisesti niiden pitkäaikaisominaisuudet. Kosteus, lämpötila ja ultraviolettisäteily muuttavat komposiitin ominaisuuksia pitkällä aikavälillä tehden monet komposiitit käyttökelvottomiksi. Vakiojännityksessä luonnonkuitukomposiitit ovat myös alttiita virumiselle. Näiden ympäristön aiheuttamien muutosten ymmärtämiseksi tehdään paljon kemiallisia, fysikaalisia, mekaanisia sekä esteettisiä testejä. [4]

Useimmat luonnonkuidut koostuvat pääosin hiilidioksidista ja vedestä. Siten ne myös ajan kuluessa hajoavat takaisin lähtöaineikseen erilaisten ilmiöiden vaikutuksesta. Pitkäaikaisominaisuuksia varmistettaessa juuri tämä hajoaminen pyritään estämään tai ainakin hidastamaan sitä komposiitin käyttöikään sopivaksi. [4] Pitkäaikaisominaisuuksia tarkasteltaessa on huomioitava, että luonnonkuitujen pitkäaikaishajoamisen lisäksi myös matriisiaines eli polymeeri altistuu ympäristön aiheuttamana muuttuville lämpötiloille, kosteudelle, valolle, kemiallisille aineille, kuten orgaanisille liuottimille, otsonille, hapoille ja emäksille. [4; 27] Tosin useimmat polymeerit hajoavat lähinnä hapetusreaktioissa. [27] Komposiitin pitkäaikaikäkäyttämiseen vaikuttavat niin ikään matriisi/kuitu -rajapinnan ominaisuudet. [4; 27] Ominaisuuksien muuttumisen monimutkaisuuden takia on erittäin tärkeää ymmärtää niin luonnonkuidun hajoamismekanismit kuin niiden vaikutukset polymeerin hajoamismekanismeihin sekä kuitu/matriisi -rajapinnan ominaisuuksiin. [4] Kuidun, matriisin tai niiden rajapinnan hajoaminen voi vähentää komposiitin kykyä siirtää jännitystä eri komponenttiensa välillä. Tällöin komposiitin mekaaniset ominaisuudet väistämättä laskevat. [11; 27]

Tärkeimmät luonnonkuitukomposiittien pitkäaikaiskestoon vaikuttavat tekijät ovat niiden terminen stabiilius, kosteuden absorptiokyky, sienten vastustuskyky sekä UV-stabiilius. [4]

4.1 Luonnonkuitukomposiittien absorptiokäyttäytyminen

Luonnonmateriaalit ovat usein hygroσκοoppisia eli ilmasta itseensä kosteutta imeviä, joten korkealle ilman suhteelliselle kosteudelle altistettuna ne absorboivat helposti kosteutta ja turpoavat sen vaikutuksesta. Toisaalta matalan suhteellisen kosteuden ympäristössä ne taas menettävät kosteutta ja kutistuvat. Samoin korkealle lämpötilalle altistettaessa luonnonkuidut turpoavat ja taas kutistuvat lämpötilan laskiessa. [19 s.997 – 999] Luonnonkuiduissa veden absorptio-ominaisuuksista vastaa rakenteessa oleva hemisellu-

loosa. Näin ollen, mitä enemmän kuidun rakenteessa on hemiselluloosaa, sitä enemmän se tavallisesti absorboi vettä. [4]

Hydrofiiliset eli vesihakuiset tärkkelyspohjaiset matriisipolymeerit, kuten Mater-Bi käyttäytyvät kosteassa ja lämpimässä ympäristössä luonnonkuitujen tavoin johtuen rakenteiden samankaltaisuudesta. Hydrofiilisestä luonnonkuidusta ja tärkkelyspohjaisesta matriisipolymeeristä valmistetun komposiitin on tapana absorboida enemmän vettä, kuin kumpikaan sen muodostavasta kuidusta tai matriisista erikseen absorboisivat. [19 s.997 – 999]

Matriisina toimivat kestopuovut taas ovat yleensä hydrofobisia eli ne eivät absorboi kosteutta. Lämpötilan muutokset tosin aiheuttavat myös hydrofobisissa kestopuoveissa laajenemista lämmitettäessä ja kutistumista lämpötilan laskiessa. Näistä toisistaan eroavista kosteuden ja lämpötilan sieto-ominaisuuksista johtuen komposiittikappaleeseen muodostuu jännityksiä jo valmistusprosessin aikana. Pitkällä aikavälillä nämä jännitykset yhdessä ympäristön aikaansaamien uudenlaisten muodonmuutosten aiheuttamien jännitysten kanssa johtavat lopulta komposiittikappaleen muodonmuutokseen, kuten taipumiseen, kovertumiseen tai vääntymiseen, ja jopa lopulliseen rikkoutumiseen. [4]

Tässä työssäkin matriisina käytetyn korkean tiheyden polyeteenin (PE-HD) veden absorptio-ominaisuuksia vertailtiin tutkimuksessa, jossa etsittiin pellavakuidulle parasta matriisipolymeeriä komposiittikappaleeseen. Tiheydeltään 1 g/cm^3 polyeteenille veden absorptio 24 tunnin vesiupotuksen jälkeen ilmoitettiin olevan alle 0,2 %. Puhdalle Mater-Bi:lle taas on mitattu veden absorptioksi 2,1 % [11, 28] Tavallisen luonnonkuitukomposiitin veden absorptio 24 tunnin jälkeen on 0,7 – 2 % ja viikon jälkeen 1 – 5 %. Useiden kuukausien jälkeen veden absorptio voi olla jopa 18 – 22 %. [5]

Veden absorptio lisäksi, myös lämpötila vaikuttaa erityisesti matriisipolymeerin mittapysyvyyteen. [4] Polymeereille voidaankin määrittää lineaarinen termisen laajenemisen kerroin α_T ($1/^\circ\text{C}$), joka kuvaa materiaalin laajenemista lämmitettäessä suhteessa sen alkuperäiseen kokoon. Korkean tiheyden polyeteenille lineaarinen terminen laajenemiskerroin on $12 - 13 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$. [11] Näytteiden dimensioiden muutosten voidaan olettaa johtuvan kolmesta eri ilmiöstä: kuidun turpoamisesta ja kutistumisesta kosteusabsorption seurauksena, lämpötilan aiheuttamasta turpoamisesta tai supistumisesta sekä kuidussa että matriisissa, sekä palautumattomasta turpoamisesta, joka johtuu valmistusprosessissa syntyneiden kappaleen sisäisten puristusvoimien laukeamisesta. [4]

Luonnonkuitukomposiittien vesiabsorptioon vaikuttavat kuidun ja matriisin ominaisuuksien lisäksi erityisesti komposiitin kuitupitoisuus, lämpötila sekä kuitujen pintakäsittely. Lisäksi absorptioon vaikuttavat monet muutkin asiat, kuten esimerkiksi kappaleen valmistusmenetelmä. [9, s.456] Tässä työssä keskitytään lämpötilan, kuitu- ja matriisiaineen sekä kuidun pitoisuuden vaihteluun sekä kuitujen pintakäsittelyn vaikutukseen.

4.1.1 Veden absorptioteoria luonnonkuitukomposiitissa

Jotta voidaan arvioida vesiabsorption suuruutta, sekä sen vaikutuksia komposiitissa, on ymmärrettävä veden absorptiomekanismit luonnonkuitulujitteisessa kestopuovikappaleessa. Kosteuden läpäisy komposiittimateriaaleihin tapahtuu kolmella erilaisella mekanismilla. Tärkeimmässä prosessissa vesimolekyylit diffundoituvat polymeeriketjujen väleissä oleviin pieniin mikrorakoihin. Tämän jälkeen vesi kulkeutuu kapillaarikuljetuksella kuitujen ja polymeerin välisen rajapinnan aukkoihin ja herkkiin kohtiin diffuusion ajamana. Kolmannessa absorptioilmiossa vesi kulkeutuu kappaleeseen kappaleen valmistuksen jäljiltä matriisiin jääneiden mikrohalkeamien kautta. Kaikki kolme mekanismia ovat veden kuljetuksessa yhteydessä toisiinsa, mutta yleensä veden vaikutusta komposiittimateriaalissa mallinnetaan huomioimalla ainoastaan ensimmäinen diffuusiomekanismi. Luonnonkuitukomposiiteissa kapillaarikuljetus on tärkeässä roolissa erityisesti kun kuitu/polymeeri -rajapinnan adheesio on heikko, tai kun niiden välisten sidosten katkeaminen on alkanut. [29]

Yleisesti diffuusiokäyttäytymistä polymeerissä arvioidaan läpäisevän aineen (veden) ja polymeerisegmenttien suhteellisen liikkuvuuden avulla. Tällaisella arvioinnilla diffuusiokäyttäytymiselle saadaan kolme erilaista kategoriaa. Ensimmäisessä kategoriassa puhutaan Fick'n diffuusiosta, jossa veden diffuusion nopeuden oletetaan olevan selvästi polymeerisegmenttien liikkuvuuden nopeutta pienempää. Diffuusiotasapaino polymeerin sisällä tavoitetaan nopeasti ja se säilyy ajasta riippumatta. Toisessa kategoriassa diffundoituvan aineen liikkuvuuden oletetaan olevan selvästi suurempi kuin molekyylisegmenttien. Tällöin turvonneen polymeerin pintaosan sekä alkuperäisessä tilaansa olevan sisuosan välille ajatellaan seinä, joka liikkuu tasaisella nopeudella kohti polymeerikappaleen keskustaa, kunnes läpäisevän aineen konsentraatio on tasapainossa koko polymeerissä. Kolmannessa poikkeavassa kategoriassa rakenteeseen tunkeutuvan aineen liikkuvuuden nopeuden ajatellaan olevan verrattavissa polymeerisegmenttien liikkuvuuden nopeuteen, jolloin diffuusiomalli on kahden edellisen kategorian välimuoto. [29]

Nämä kolme diffuusiokäyttäytymisen kategoriaa voidaan esittää sorptiokäyrällä, joka saadaan yhtälöstä 1.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n, \quad (1)$$

missä M_t on kappaleen kosteuspitoisuus ajanhetkellä t , M_∞ on kappaleen kosteuspitoisuus tasapainotilanteessa ja k ja n ovat vakioita. Vakio n määrittelee diffuusiokäyttäytymisen kategorian. Fick:n lakia noudattavalle ensimmäisen kategorian diffuusiolle $n = 1/2$, toisen kategorian diffuusiolle $n \geq 1$ ja kolmannen kategorian diffuusiolle $1/2 < n < 1$. Luonnonkuitulujitetuille muovikomposiiteille kosteuden absorptio noudattaa tavallisesti ensimmäistä kategoriaa. [29]

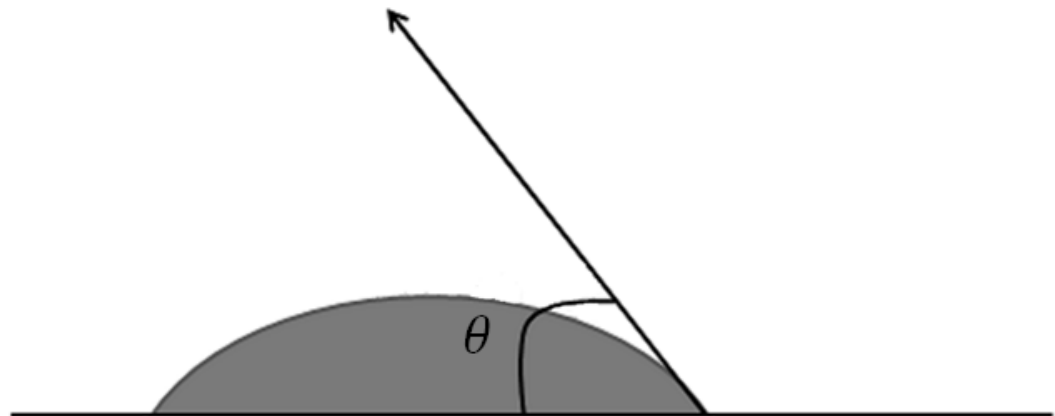
Mikäli absorptio noudattaa Fick'n lakia ja $n \approx 0,5$ ja kappaleen vedenabsorptio on tarpeeksi pieni ($<0,5\%$), voidaan veden diffuusiokerroin D määrittää yhtälön 2 avulla:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0,5} t^{0,5}, \quad (2)$$

missä L on kappaleen paksuus. [29]

4.1.2 Kuitupitoisuuden vaikutus absorptioon

Selluloosakuiduille ja kalvoille on tehty paljon tutkimuksia liittyen niiden vesiabsorptio-ominaisuuksiin. Selluloosafilmin pintaenergiaa voidaan mitata käyttämällä hyödyksi sen pinnalle asetettavan vesipisaran kontaktikulmaa ja sen muutosta. [2] Hydrofobiselle pinnalle asetettaessa vesipisara muodostaa pallomaisen pisaran, jonka kontaktikulma on suuri. Hydrofiiliselle pinnalle asetettaessa pisara taas levittäytyy pinnan laajuisesti menettäen pallomaisen muotonsa, jolloin kontaktikulma pienenee. Kun veden imeytyminen alla olevaan pintaan on täydellistä, on kontaktikulma $\theta = 0^\circ$. [30]



Kuva 11. Kontaktikulman θ arvioiminen vesipisaran ja pinnan välillä. [Muokattu lähteestä 30]

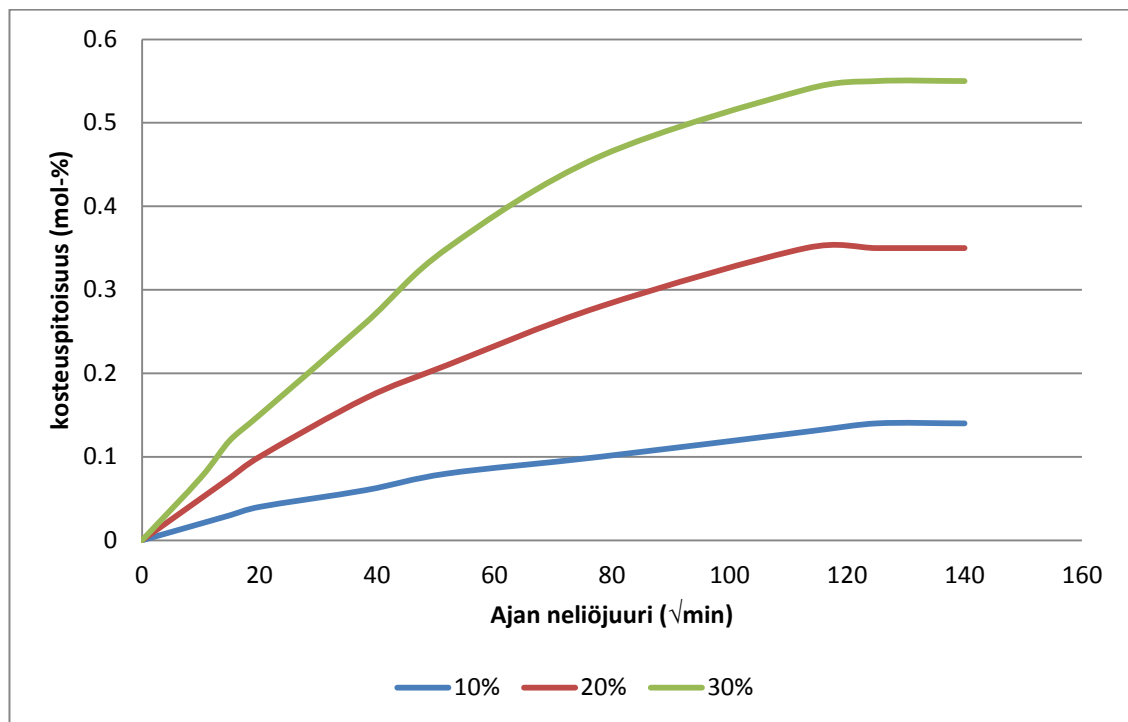
Selluloosafilmin pinnalle asetettaessa veden kontaktikulman on havaittu pienenevän nopeasti. Vesi on hyvin poolinen neste, joten kontaktikulman laskun on arveltu johtuvan erityisistä vuorovaikutuksista veden ja selluloosapinnan välillä, mitkä mahdollistavat veden helpon läpäisyn selluloosapinnasta aiheuttaen selluloosan turpoamista ja siten pienentäen rajapinnan vapaaenergiaa ja laskien veden kontaktikulmaa. Samanlaisia tuloksia on saatu myös erilaisille ligniineille. [2]

Kontaktikulman muutosta eri selluloosakuiduille on mitattu ja huomattavaa on, että veden kontaktikulma pienenee aina toistuvassa kuitujen vesiupotuksessa johtuen kuitujen hydrofiilisyydestä. Kontaktikulman muutoksen määrä tosin vaihtelee kohtuullisen paljon eri kuitujen välillä. Puhtaille selluloosakuiduille veden kontaktikulma on pieni, mutta rajallinen (14°). Yleistettynä valkaistut, matalan ligniinipitoisuuden kuidut

ovat muita hydrofiilisempiä, jolloin vesi imeytyy niihin paremmin. [2] Sellu sisältää pellavakuitua enemmän ligniiniä, joka on hydrofobinen aine. [7] Näin ollen voitaisiin olettaa, että sellukuidut kestopuovikomposiitissa absorboivat vähemmän vettä kuin pellavakuidut kestopuovikomposiitissa.

Veden absorptio vaikuttaa hydrofiilisten luonnonkuitujen mekaanisiin ominaisuuksiin. Veden imeytyessä kuituihin sen molekyylit kilpailevat mahdollisista vetysidoksen muodostamispaikoista, jolloin rakenne löystyy kuitujen välisten vuorovaikutusten määrän pienentyessä. Tällöin kuidun venyvyys ja lujuus kasvaa ja kimmomoduuli laskee. [31]

Luonnonkuitukomposiitin hydrofiilisten kuitujen määrä eli luonnonkuitupitoisuus vaikuttaa siis luonnollisesti kappaleen vesiabsorptio-ominaisuuksiin. Kuvassa 12 on esitetty eräässä tutkimuksessa saadut ananaslehtikuidulla lujitettujen matalan tiheyden polyeteenikomposiittien (PE-LD) kosteuspitoisuudet (%) ajan t (min) neliöjuuren funktiona. Ananaslehtikuitu on selluloosakuitu. [31]



Kuva 12. PE-LD + ananaslehtikuitu -komposiitin kosteuspitoisuuden (%) muutos ajan neliöjuuren funktiona ($\sqrt{\text{min}}$) eri kuitupitoisuuksilla (%) lämpötilassa 28 °C. [Muokattu lähteestä 31]

Huomataan, että aluksi kosteuspitoisuus komposiitissa nousee kohtuullisen tasaisesti, kunnes saavutetaan sellainen pitoisuus, niin sanottu saturaatiopitoisuus, joka pysyy enemmän ja vähemmän vakiona. Kuvan 12 perusteella on myös selvää, että kuitupitoisuuden lisääminen tässä kyseisessä komposiitissa kasvattaa komposiitin absorptiota. Myös alun absorption nopeus kasvaa selluloosakuitupitoisuuden kasvaessa. Polyeteenimatriisin tapauksessa tämä on varsin odotettavaa, koska matriisi itsessään on hydrofobinen eikä juuri absorboi vettä, jolloin veden absorptio komposiittiin on pitkälti

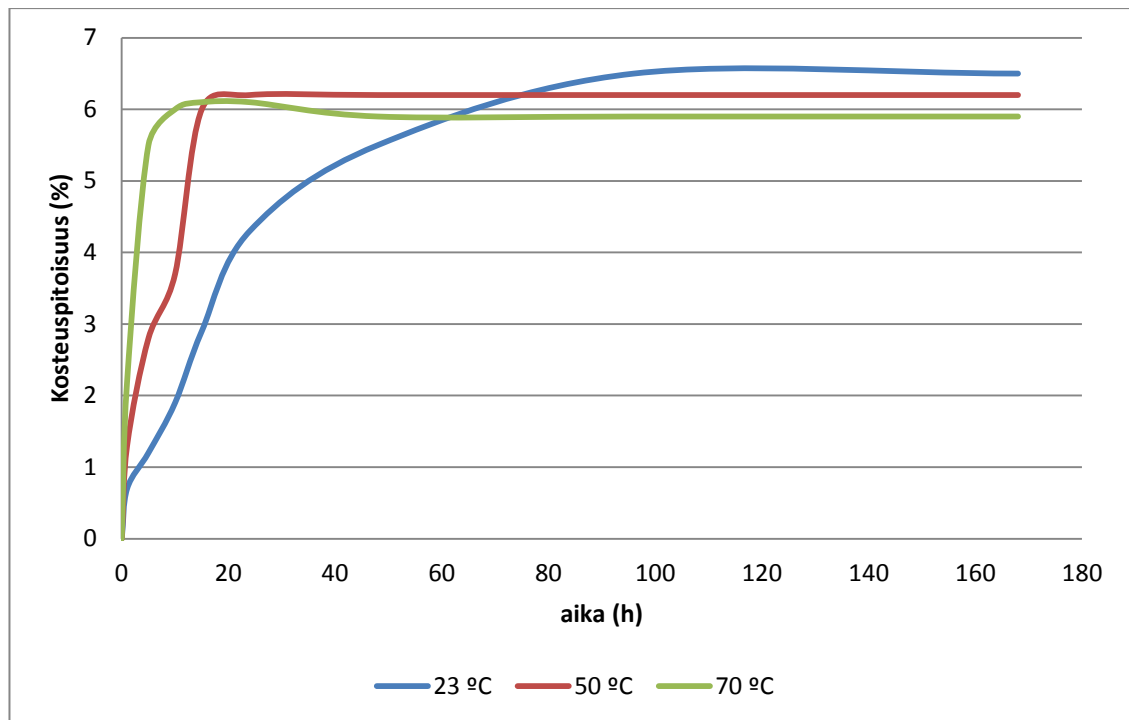
kuidun selluloosan ansiota. [29, 31] Kappaleen saturaatiopitoisuus M_{∞} kasvaa myös kuitupitoisuuden kasvaessa ja on kuvaajalta luettavissa, kun absorptio ei enää kasva ajan funktiona. [31]

Eräässä tutkimuksessa mitattiin polyesteri + wollastoniitti -komposiitin kuitupitoisuuden vaikutusta komposiitin vesiabsorptioon. Käytetty polyesteri oli tyydyttymätön isoftaalihapon esteri. Luonnonkuidun eli tässä tutkimuksessa wollastoniitin määrän lisääminen komposiitissa lisäsi tutkimuksessa myös vesiabsorption määrää komposiitissa. Vielä 10 p-% wollastoniittia sisältävällä kappaleella veden absorptio oli vain 0,04 %, kun puhtaalla polyesterikappaleelle se oli 0,03 %. Kuitenkin suurilla wollastoniitin paino-osuuksilla vedenabsorptio kasvaa 0,25 % (60 p-% kuitua). Tämän selitetään johtuvan wollastoniitin kyvystä muodostaa agglomeraatteja suuren pinta-alansa takia, jotka taas aiheuttavat rakenteeseen aukkoja tai huokoisuutta, jonne kosteuden on helppo kerääntyä. [16] Kuitenkin tämäkin absorptio on pientä verrattuna monien selluloosakuitulujitettujen komposiittien absorptioon vastaavilla paino-osuuksilla. [31] Polyeteenille toisessa tutkimuksessa ilmoitettu 24 tunnin upotuksen jälkeinen vesiabsorptio oli 0,2 %, mikä vaikuttaa olevan kohtuullisen suuri. [11] Tutkimusten [16; 31] mukaan vesiabsorptio siis kasvaa polyeteenikomposiitissa etenkin selluloosakuidun osuuden kasvaessa. Suurilla paino-osuuksilla myös wollastoniitilla pitäisi olla veden absorptiota kasvattava vaikutus, joka kuitenkin jää selluloosakuidun vaikutusta pienemmäksi.

Myös hydrofiilisille tärkkelyspohjaisille Mater-Bi + selluloosa komposiiteille on tehty veden absorption tutkimuksia. Hydrofiilisen selluloosakuidun lisäys tavallisesti nostaa myös Mater-Bi + selluloosa -komposiitin veden absorptiota. [19 s.997 – 999] Näin ollen voitaisiin siis olettaa, että absorptiotesteissä komposiitin absorboiman veden määrä kasvaisi kuitupitoisuutta lisättäessä erityisesti selluloosakuitulujitetuilla kappaleilla. Wollastoniittilujitettujen PE-HD-kappaleiden voidaan olettaa suurilla wollastoniittipitoisuuksilla absorboivan myös hieman vettä. Mater-Bi + wollastoniitti -kappale todennäköisesti absorboi vettä erityisesti Mater-Bi:n hydrofiilisestä luonteesta johtuen.

4.1.3 Lämpötilan vaikutus absorptioon

Lämpötila vaikuttaa luonnonkuitulujitettujen komposiittien absorptioprosessiin. Kuvassa 13 nähdään lämpötilan vaikutus eräässä tutkimuksessa polypropeeni + sisal -kuitukomposiitin absorptiokäyrään. [29]



Kuva 13. Polypropeeni + sisal -kuitukomposiitin absorboima kosteuspitoisuus ajan funktiona. Mittaukset 30 p-% sisal-kuitua sisältäneille komposiiteille standardin ASTM D 570-98 mukaisella menetelmällä. [Muokattu lähteestä 29]

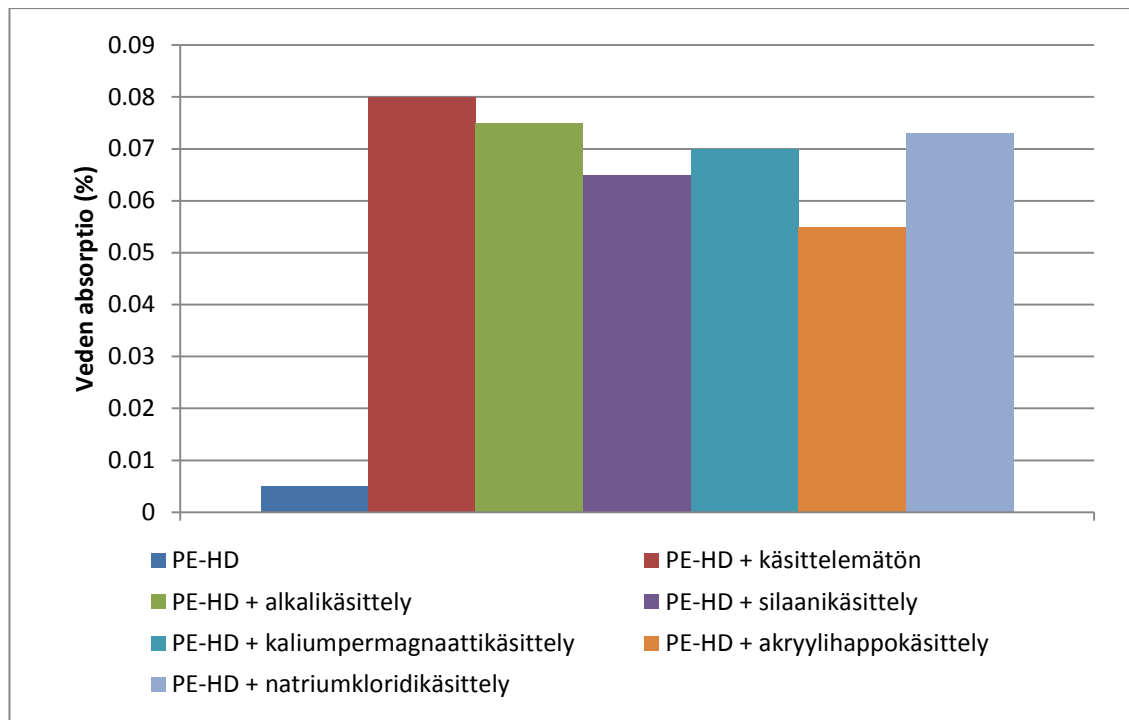
Lämpötilan noustessa luonnonkuitukomposiitin veden absorptiokyky kasvaa ja saturaatiokosteuspitoisuus saavutetaan nopeammin korkeissa lämpötiloissa. Tämä tukee sitä ajatusta, että lämpötila aktivoi diffuusioprosessia. Kun lämpötila nostetaan 23 °C:sta 70 °C:een, saturaatiopitoisuus saavutetaan 62 tuntia nopeammin. Pelkällä lämpötilan nostolla se määrä, jonka komposiitti absorboi vettä pitkässä altistuksessa, vaikuttaisi kuitenkin pysyvän vakiona. [29] Voidaan siis olettaa, että tässä työssä testattavien kappaleiden kokonaisabsorptio ei muutu eri absorptiolämpötiloissa, mutta tapahtuu nopeammin korotetussa lämpötilassa.

4.1.4 Kytkeäineiden vaikutus absorptioon

Kuten todettua, luonnonkuitujen pintakäsittely kytkeäineella parantaa hydrofiilisen luonnonkuidun ja hydrofobisen matriisipolymeerin välistä adheesiota luonnonkuitukomposiitissa tavallisesti muodostamalla sidoksia kuidun ja polymeerin välille. Kuidun käsittelyllä pyritään paitsi parantamaan komposiitin mekaanisia ominaisuuksia, myös estämään kappaleen veden absorptiota suojaamalla hydrofiilisiä kuituja. Eri kytkeäineiden toimivuutta vertailtaessa voidaan esimerkiksi mitata veden ja kuidun välinen kontaktikulma ja verrata sitä veden ja käsitellyn kuidun kontaktikulmaan. [2; 20]

Kytkeäineella käsitellystä luonnonkuidusta valmistetun polymeerikomposiitin, kuten epoksi + juutti -komposiitin, veden absorptiionopeus on havaittu huomattavasti pienemmäksi verrattuna käsittelemättömällä luonnonkuidulla lujitetun komposiitin absorptiionopeuteen. Myös komposiitin saturaatiokosteuspitoisuuden on havaittu laske-

van kuitujen pintakäsittelyn seurauksena. Epoksi + juutti -komposiitissa kuidun silaanikäsittelyn havaittiin aiheuttavan 20 % laskun saturaatiokosteuspitoisuudessa. Absorpti-
on vähenemisen määrän on havaittu riippuvan kuidun käsittelyaineesta. [2; 31] Kuvassa
14 on havainnollistettu eräässä tutkimuksessa havaittuja eri pellavakuidun pintakäsitte-
lyn vaikutusta veden absorptioon PE-HD-polymeerissä 24 tunnin vesiupotuksessa. [32]



Kuva 14. Veden absorptio (%) PE-HD kappaleessa sekä PE-HD + pellava
-komposiitissa eri pellavakuidun pintakäsittelyillä. Pellavakuidun osuus komposiitissa
on 10 p-%. [Muokattu lähteestä 32]

Kuten aiemmin todettu, hydrofiilisten kuitujen lisääminen hydrofobiseen polymeeriin lisää huomattavasti veden absorptiota kappaleeseen. Kemiallisen käsittelyn seurauksena kuidun ja matriisin välinen sitoutuminen kuitenkin paranee ja luonnonkuidun hydrok-
syyliryhmät reagoivat kytkentäaineen funktionaalisten ryhmien kanssa vähentäen veden
kanssa kontaktiin hakeutuvien ja vetysidoksia muodostavien vapaiden hydroksyyli-ryh-
mien määrää. [2; 31; 32]

Mater-Bi-komposiiteissa luonnonkuidun pintakäsittely voi myös pienentää kap-
paleen vesiabsorptiotaipumusta. Pintakäsittelyn kanssa on kuitenkin oltava erityisen
tarkkana, mikäli halutaan säilyttää kappaleen biohajoavuus. [19 s.997 – 999]

4.2 Absorpti- on vaikutus luonnonmateriaalikomposiittien ominaisuuksiin

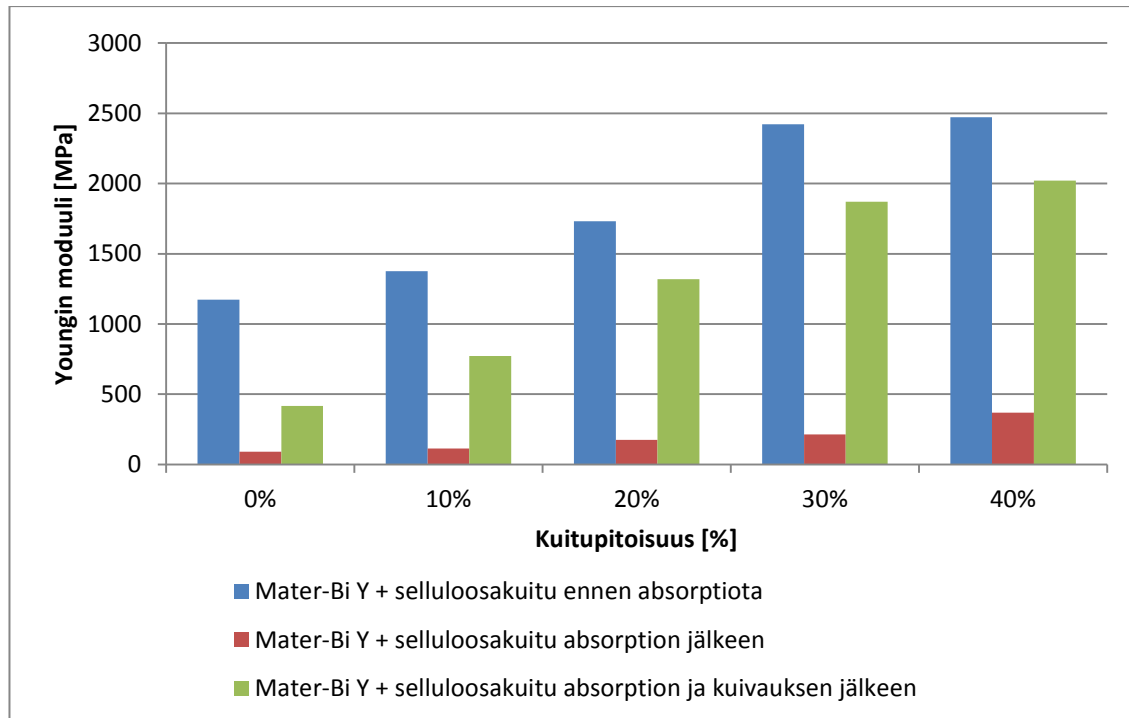
Luonnonkuitulujitetun komposiitin kosteuden absorptio-ominaisuuksiin vaikuttavat siis
saatavilla olevan kosteuden lisäksi komposiitin valmistusprosessi, luonnonkuitupitoi-
suus, lämpötila ja mahdollisen kytkentäaineen käyttö. Lämpötilan korotus, ympäristön

kosteuspitoisuuden lisääminen ja erityisesti pintakäsittelemättömien luonnonkuitujen osuuden lisääminen komposiitissa johtavat kappaleen nopeaan absorptioon. [9] Mutta mitä usein haitallisena pidetty kosteus aiheuttaa komposiittirakenteessa?

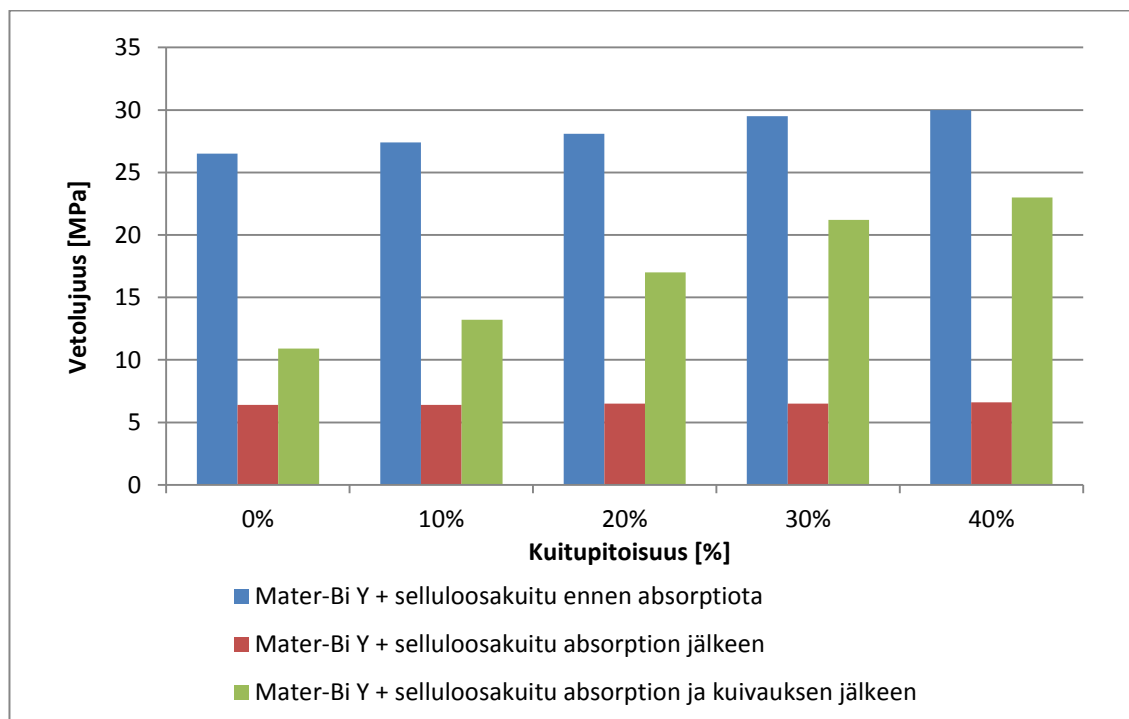
Kosteuspitoisuuden muutos komposiitissa vaikuttaa komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin, koska niin kuitujen kuin matriisin ja näiden rajapinnankin rakenne ja ominaisuudet muuttuvat kosteuden vaikutuksesta. Vesimolekyylien absorboituessa luonnonkuitukomposiittirakenteeseen kuidut turpoavat ja matriisi voi kutistua ja sen polymeeriketjujen orientaatio voi muuttua. Tarpeeksi pitkäaikaisessa altistuksessa lämpötilan ja kosteuden yhteisvaikutus voi johtaa jopa kuitujen hajoamiseen hydrolyysissä. [9]

Eräässä tutkimuksessa PE-HD + riisinkuorituhka -komposiitti absorboi vettä 2000 tunnin altistuksen aikana 93 % suhteellisessa kosteudessa ja 40 °C yhteensä 4,5 %. Tämän seurauksena näytteiden mitat kasvoivat ja kappale kasvoikin 7,1 % paksuudeltaan. Luonnonkuitukomposiitin kuiduilla on tapana turvota absorboidessaan vettä, mikä voi johtaa kappaleen mittojen muuttumiseen kosteusaltistuksen jälkeen. Korotetun lämpötilan ja absorption yhteisvaikutuksesta myös polymeerimatriisi voi laajentua tai supistua tilavuudeltaan. Lisäksi mittojen muutoksia saattavat aiheuttaa erilaisten valmistusprosessissa syntyneiden jännitysten purkautuminen lämmitettäessä kosteassa ympäristössä. Absorption seurauksena näytteet saattavat myös taipua ja menettää alkuperäisen muotonsa. [4]

Absorption vaikutusta kappaleen lujuusominaisuuksiin mitataan tavallisesti veto- tai taivutuskokeilla ennen kappaleen altistusta vedelle ja kappaleen vesialtistuksen jälkeen. Yleensä materiaalien mekaaniset ominaisuudet laskevat veden määrän lisääntyessä komposiittirakenteessa johtuen vesimolekyylien aiheuttamista muutoksista kuitujen, matriisin ja niiden rajapinnan rakenteesta ja ominaisuuksista. Äärimmäisissä tapauksissa luonnonkuitu voi absorption seurauksena jopa hajota hydrolyytisesti jättäen rakenteen heikoksi. Materi-Bi Y + selluloosa sekä Materi-Bi Z + selluloosa -komposiiteille on havaittu merkittävää lujuusominaisuuksien laskua absorption jälkeen. Eräässä tutkimuksessa on mitattu vetolujuuden ja Youngin moduulin muutoksia näille komposiiteille eri selluloosakuitupitoisuuksilla. Testikappaleiden veden absorption annettiin edetä saturaatiopisteeseen asti, jonka jälkeen ne kuivattiin ennen vetokokeita. Yttypin selluloosakuitulujitetulle komposiitille Youngin moduulin muutosta on kuvattu kuvassa 15 ja vetolujuuden muutosta kuvassa 16. [33]



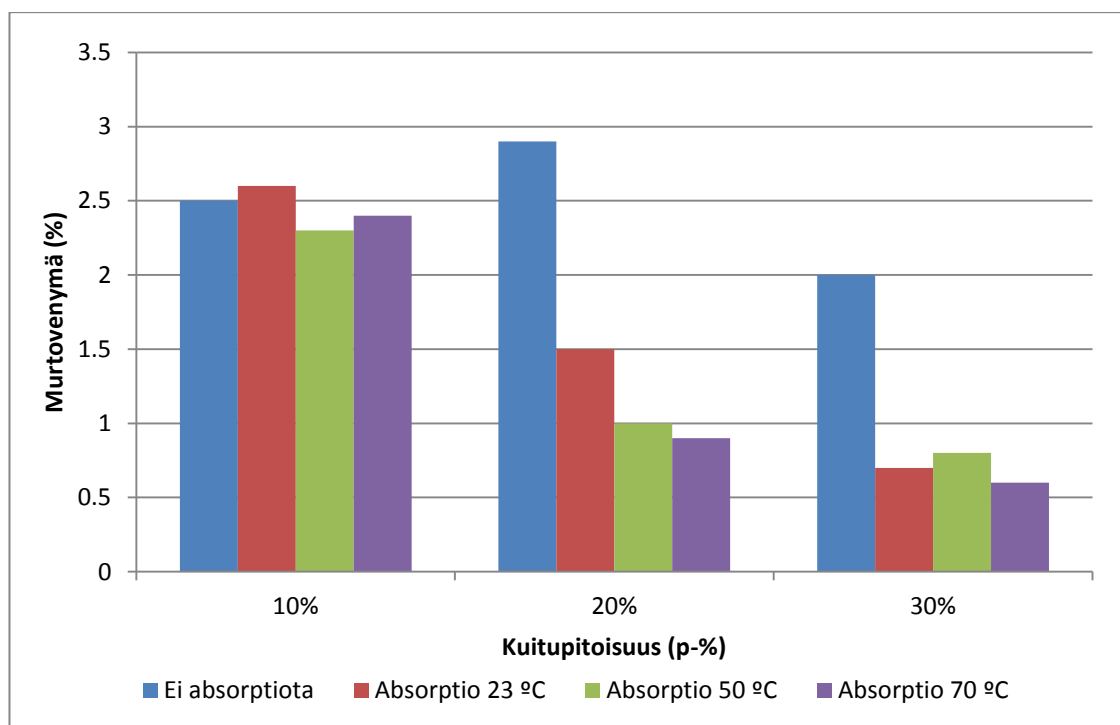
Kuva 15. Mater-Bi Y + selluloosa -komposiitin Youngin moduulin (MPa) muutos kuitupitoisuuden (%) funktiona ennen absorptiota, absorptioon jälkeen sekä absorptioon ja kuivauksen jälkeen. Absorption on annettu edetä kappaleen saturaatiopisteeseen asti. [Muokattu lähteestä 33]



Kuva 16. Mater-Bi Y + selluloosa -komposiitin vetolujuuden (MPa) muutos kuitupitoisuuden (%) funktiona ennen absorptiota, absorptioon jälkeen sekä absorptioon ja kuivauksen jälkeen. Absorption on annettu edetä kappaleen saturaatiopisteeseen asti. [Muokattu lähteestä 33]

Kuvista 15 ja 16 huomataan oletetusti komposiitin vetolujuusominaisuuksien kasvavan kuitupitoisuuden kasvaessa. Veden absorptio kappaleeseen laskee kuitenkin vetolujuutta jopa noin 75 % sekä Youngin moduulia jopa noin 84 %. Vesimolekyylien voidaan olettaa aiheuttaneen paljon vahinkoa komposiittirakenteessa. Kuivauksen jälkeen kappaleiden veto-ominaisuudet palautuivat kuitenkin jonkin verran tai lähes täydellisesti. Tutkimuksessa havaittiin Mater-Bi Z tyypille, että Youngin moduuli jopa kasvoi vesikäsitteilyn ja kuivauksen jälkeen verrattuna käsittelemättömään kappaleen moduuliin. Tämän arvioitiin johtuvan siitä, että käsittelemättömään kappaleeseen oli absorboitunut kuitu/matriisi -rajapinnan adheesio-ominaisuuksia huonontavia vesimolekyyliä normaaliolosuhteissa ympäröivästä ilmasta. [33]

Eräässä tutkimuksessa havaittiin niin ikään polypropeeni + selluloosakuitu -komposiitin mekaanisten ominaisuuksien laskevan veden määrän lisääntyessä komposiitissa. Lisäksi korkeat kosteusabsorption lämpötilat ja kuitupitoisuuden kasvattaminen komposiitissa tavallisesti huononsivat mekaanisia ominaisuuksia absorption jälkeen. Tutkimuksessa mitatun murtovenymän riippuvuutta veden absorptiosta on havainnollistettu kuvassa 17. Absorptiotestit tehtiin vesiupotuksessa 23 °C, 50 °C ja 70 °C vedessä. Kappaleiden absorption annettiin edetä saturaatiopisteeseen asti, jonka jälkeen kappaleet kuivattiin ja niille tehtiin vetokokeet. [29]



Kuva 17. Polypropeeni + selluloosa -komposiitin murtovenymän (%) riippuvuus kappaleen kuitupitoisuudesta (p-%) sekä veden absorption lämpötilasta (°C). [Muokattu lähteestä 29]

Murtovenymän muutokset vesiabsorption lämpötilan funktiona eivät ole yksiselitteisiä. Onkin raportoitu, että vesimolekyylit toimivat komposiittimateriaalissa myös plastisoijina kasvattaen komposiitin murtovenymää absorption seurauksena. Kuvasta 17 huomataan, että tällainen ilmiö tapahtuu matalilla kuitupitoisuuksilla ja matalissa veden absorptiolämpötiloissa. Kuitenkin korkean kuitupitoisuuden komposiiteissa murtovenymä laskee huomattavasti veden absorption johdosta. Tämän selitetään johtuvan siitä, että veden plastisoiva vaikutus ilmenee ainoastaan pienillä vesipitoisuuksilla eli komposiiteilla, joissa on vähemmän vettä itseensä imeviä luonnonkuituja. Kun vettä on rakenteessa enemmän, sen hajottava vaikutus ylittää plastisoivan vaikutuksen, jolloin kappale haurastuu ja murtovenymä pienenee. [29]

Kappaleen vesiabsorptiota voidaan tarkastella korotetussa lämpötilassa myös kiehumistestillä. Esimerkiksi PE-HD + puujauho -komposiitille, jossa puujauhoa on 40 p-%, on havaittu, että kappaleen vetolujuus kahden tunnin kiehutuksen jälkeisen kuivauksen jälkeen laskee 20,6 % alkuperäiseen verrattuna. [34] Samankaltaisiin tuloksiin on päästy myös wollastoniittia sisältäviä polyesterikomposiitteja kiehuttamalla, jolloin kytkentäaineettoman kappaleen taivutuslujuus laski 26 % ja kytkentäainetta sisältävän kappaleen taivutuslujuus laski 20 %. [35]

Absorptioon vaikuttavia ja sen aiheuttamia aikaisempia tuloksia vertailemalla voidaan olettaa, että kaikkien testikappaleiden absorptio kasvaa kuitupitoisuuden kasvaessa. Se on myös todennäköisesti suurempaa käsittelemättömien kuitujen komposiiteissa verrattuna käsiteltyihin kuituihin. Absorption muutoksen voidaan olettaa olevan suurempi PE-HD-kappaleissa kuin Mater-Bi-kappaleissa kuitua lisättäessä, koska PE-HD absorboi itsessään hyvin vähän vettä. Lämpötilan ja ympäristön kosteuspitoisuuden kasvaessa absorption nopeus kaikissa kappaleissa todennäköisesti kasvaa. Kappaleiden mekaaniset ominaisuudet luultavasti huonontuvat absorption jälkeen, mutta kuivauksen jälkeen palautuvat lähelle tai jopa alkuperäisen kappaleen ominaisuuksien tasolle. Myös kappaleiden dimensioiden voidaan olettaa kasvavan absorption edetessä ja kappaleet saattavat taipua tai vääntyä käsittelyssä.

4.3 Korotetun lämpötilan vaikutukset luonnonmateriaali-komposiittiin

Selluloosakuiduista valmistetut komposiitit, kuten sellua tai pellavaa sisältävät komposiitit tarjoavat huomattavan ympäristöystävällisen ja halvan ratkaisun moniin sovelluksiin. [13] Selluloosakuitujen käytöllä komposiittimateriaalissa on kuitenkin myös rajansa erityisesti käyttölämpötilojen suhteen. Selluloosakuitujen terminen hajoaminen alkaa tavallisesti jo komposiittiprosessointia ajatellen kohtuullisen alhaisissa lämpötiloissa, viimeistään 230 °C:ssa. Esimerkiksi pellavakuitulujitettuja komposiitteja ei tulisi käyttää yli 100 °C sovelluksissa, koska pitkäaikaisessa altistuksessa kuidut alkavat hajota termisesti. [11] Luonnonkuitujen terminen hajoaminen liittyy pääosin kuitujen hemiselluloosaan. Enemmän hemiselluloosaa sisältävät kuidut ovat siis siten alttiimpia termiselle hajoamiselle. Toisaalta myös ligniinin suuri määrä kuidussa heikentää kuidun ja siten

myös luonnonkuitukomposiitin termistä kestävyyttä. Ligniinin suhteellisen heikot sidokset hajoavat jo kohtuullisen matalissa lämpötiloissa. Vähän ligniiniä sisältävä selluloosa onkin yksi parhaista kuiduista kun ajatellaan kappaleen termistä kestävyyttä. [5]

Polyolefiinien termisen hajoamisen tiedetään tapahtuvan ketjujen hajoamisen kautta, jolloin muodostuu monomeerejä. Tämän jälkeen hajoaminen jatkuu vapaiden radikaalien mekanismeilla. [36 s. 41]

Komposiitin termistä hajoamista mitataan TGA-laitteistolla. Selluloosakuiduille voidaan erottaa kaksi hajoamisaskelmaa, joista ensimmäinen on tavallisesti 300 °C:ssa, jossa hemiselluloosa ja selluloosan glykosidisidokset hajoavat. Toinen hajoamisaskelma on noin 360 °C:ssa, jossa α -selluloosa hajoaa. Ligniinin hajoaminen tapahtuu 200 ja 500 °C:n välillä. Termisen hajoamisen seurauksena komposiiteista vapautuu kaasumaisia tuotteita ja komposiittien tiheys sekä mekaaniset ominaisuudet laskevat. [22]

Komposiitin viskoelastisia ominaisuuksia eri lämpötiloissa voidaan mitata esimerkiksi varastomoduuli-nimisellä parametrilla (E'). Tämä varastomoduuli voidaan mitata dynaamisilla mekaanisilla laitteilla, kuten tässä työssä käytettävällä DMTA-laitteistolla. Varastomoduuli kuvaa kappaleen jäykkyyttä ja elastisuutta. [37] Eräässä tutkimuksessa vertailtiin puhtaan Mater-Bi:n ja Mater-Bi + luonnonkuitu -komposiittien varastomoduulin arvoja. Varastomoduulin havaittiin nousevan koko käytetyllä lämpötilavälillä kuitulujitetuille komposiiteille verrattuna puhtaaseen Mater-Bi:hin. Varastomoduuli kasvoi alhaisilla lämpötiloilla jopa kaksinkertaiseksi lisättäessä luonnonkuitua komposiittiin. Tulokset vahvistavat tutkimuksia siitä, että kuidun lisääminen Mater-Bi-komposiittiin parantaa sen lujuutta ja jäykkyyttä. [38]

Termisesti herkkien kasvikuitujen lisäämisen matriisiin voidaan olettaa laskevan termisen hajoamisen alkamislämpötilaa. Vähemmän ligniiniä sisältävänä sellun voidaan myös olettaa olevan hieman pellavaa termisesti kestävämpää. Varastomoduulin voidaan olettaa kasvavan kuitupitoisuutta lisättäessä testikappaleissa.

5 UV-SÄTEILY

Luonnonkuitukomposiittikappaleet ovat toisinaan tai jatkuvasti altistuksessa auringon UV-säteilylle. Auringon säteilyvoimakkuus aiheuttaa materiaalin monenlaista heikkenemistä, kuten värinvaihdoksia, sumentumista, pinnan kulumista ja kiillottomuutta, jotka vähentävät tuotteen elinaikaa. [4 s. 472; 5; 39] UV-säteilyn aiheuttaman fotolyysin eli valohajoamisen seurauksena komposiitin pintakemia muuttuu. Pitkäaikainen UV-altistus yhdistettynä muihin ympäristötekijöihin voi myös johtaa halkeaman kehitykseen tuotteessa tehden sen entistä alttiimmaksi muille ympäristön ja sään vaikutuksille, kuten vedelle ja tuulelle, jotka lopulta johtavat kappaleen mekaaniseen hajoamiseen. UV-säteily on siten yksi suurimmista ongelmien aiheuttajista luonnonkuitukomposiittien pitkäaikaikäkäytössä. [15 s.472]

5.1 UV-säteilyn hajottavat mekanismit

Sekä luonnonkuidut, että muovit absorboivat UV-säteilyä eri aallonpituuksilla. Tämä absorptio johtaa ilman hapen läsnä ollessa valohapetusilmiön kautta vapaisiin radikaaleihin, jotka käynnistävät fotolyysin kappaleessa. [4 s.478]

5.1.1 Kuidut ja UV-säteily

Lignoselluloosamateriaalit, kuten pellava- ja sellukuidut kellastuvat helposti eri aallonpituuksien säteilyn aiheuttamina. [4 s. 478] Puhdas selluloosa ei kuitenkaan absorboi hyvin UV-säteilyä, ja sekin pieni absorption määrä, joka tapahtuu, johtuu tavallisesti molekyyliin vahingossa muodostuneista satunnaisista karbonyyliryhmistä. Kuitujen UV-säteilyn korkean absorption on siis johdettava jostain muusta kuin itse selluloosasta. [40 s. 24]

Selluloosakuitujen ligniini absorboi koko kuidun absorboimasta UV-säteilystä tavallisesti 80 – 95 %. [40 s. 24] Luonnonkuitujen ligniini sisältää kromoformeja, jotka absorboivat helposti UV-säteilyä. [4 s.478; 40 s. 24] Kromoformeiksi kutsutaan siis sellaisia funktionaalisia ryhmiä, jotka absorboivat helposti UV-valoa. Ne voivat olla esimerkiksi epäpuhtauksia, hydroperoksidiryhmiä, karbonyyliryhmiä tai kaksoissidoksia. [40 s. 30] Juuri hydroperoksidiryhmien lisääntyminen aiheuttaa aiemmin mainitun kuidun kellastumisen. [5] Selluloosakuituja yhdessä pitävä ja kromoformeja sisältävä ligniini siis hajoo helposti UV-säteilyn vaikutuksesta, jolloin kuitujen pintaosien selluloosaosuus kasvaa. Nämä huonosti sidoksissa olevat pinnan kuidut ovat ligniinin hajoamisen jälkeen erittäin alttiita kulumiselle ja ne irtoavatkin helposti rakenteesta paljastaen niiden alla olleet ligniiniä sisältävät selluloosakuidut UV-säteilylle. Tällaisen ku-

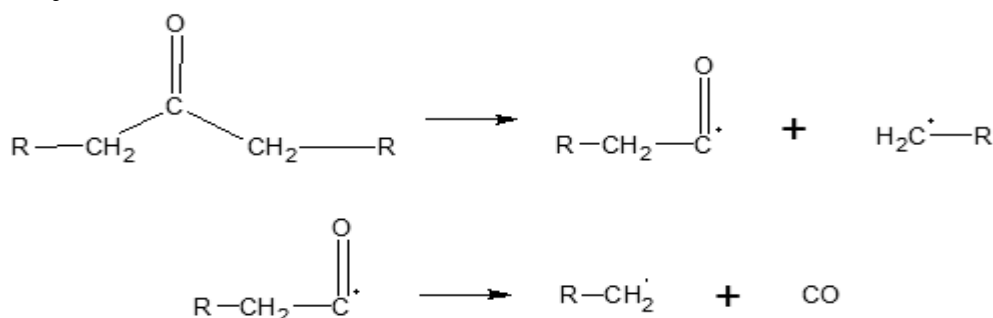
lumisen seurauksena komposiitin pinnasta tulee epätasainen ja kappaleen pinnan kuitu-
pitoisuus laskee, jolloin myös kappaleen mekaaniset ominaisuudet laskevat. [4 s.478]

5.1.2 Kestomuovit ja UV-säteily

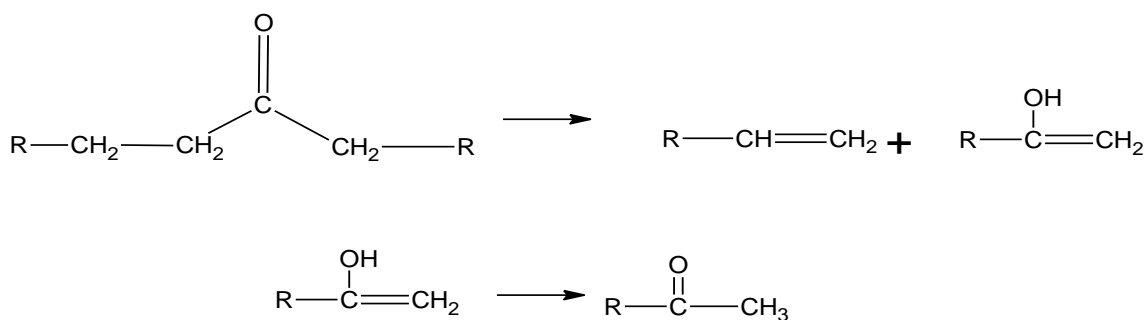
Polymeerin fotolyysissä tapahtuu tavallisesti kolmen tyyppisiä prosesseja. Ensimmäisessä prosessissa käynnistyvät rakenteeseen absorboituneesta UV-säteilystä johtuvat valokemialliset reaktiot, jotka johtavat lopulta vapaiden radikaalien muodostumiseen tai ei-radikaalien uudelleenjärjestäytymiseen. Toisessa vaiheessa muodostuneet radikaalit aloittavat useita reaktioita, jotka ovat valosta riippumattomia. Kolmannessa vaiheessa radikaalit reagoivat keskenään. [40 s. 29 – 30; 41 s. 5] Katkenneiden polymeerimolekyylien määrän ja tietyssä ajassa absorboitujen fotonien määrän suhdetta kutsutaan ketjun katkeamisen kvanttisaannoksi ϕ_s . [41 s. 5]

Polyolefiinit, kuten PE-HD ja PP sisältävät teoriassa ainoastaan C-C tai C-H -sidoksia. [40 s.29; 41 s. 69] UV-alueen (290 – 400 nm) säteilyn energia ei yleensä riitä rikkomaan näitä sidoksia. Tämän takia polyolefiinien fotolyysi aiheutuu luonnonkuitujen tapaan kromoformien läsnäolosta rakenteessa. [4 s. 479; 40 s. 30] Juuri kromoformit ovat vastuussa UV-säteilyn primäärisissä prosesseissa syntyvistä vapaista radikaaleista, jotka initiaatiovaiheessa toimivat aloittajina valohapetusprosessissa. Nämä vapaat radikaalit reagoivat polymeeriketjun kanssa tai reagoivat läsnä olevan hapen kanssa muodostaen lisää vapaita radikaaleja. Tätä vaihetta kutsutaan etenemisvaiheeksi. Etenemisvaihe päättyy vapaiden radikaalien reagoidessa keskenään, jolloin rakenteessa ei enää ole tuhoa aiheuttavia vapaita radikaaleja. Tätä viimeistä vaihetta kutsutaan terminaatiovaiheeksi. [40 s. 30]

Erityisesti polyeteenin tapauksessa sen fotolyysi UV-säteilyn vaikutuksesta johdetaan pääosin rakenteessa esiintyvistä valoa absorboivista karbonyyliryhmistä, jotka aloittavat initiaatiovaiheen ja vapaiden radikaalien synnyn. [40 s. 30] Tämän jälkeen hajoamisprosessin on havaittu etenevän Norrish reaktioiden tyyppin I (kuva 18) ja II (kuva 19) mukaisesti. [40 s. 31] Vapaat radikaalit on merkitty kuviin pienillä tähdillä ja hiiliketju R-kirjaimella.



Kuva 18. Norrish I reaktiossa muodostuu vapaita radikaaleja ja ketju pilkkoutuu.
[Muokattu lähteestä 40 s. 31]



Kuva 19. *Norrish II reaktiossa muodostuu kaksoissidoksia ja edelleen hajoavia karbonyyliryhmiä ketjun pilkkoutuessa. [Muokattu lähteestä 40 s. 31]*

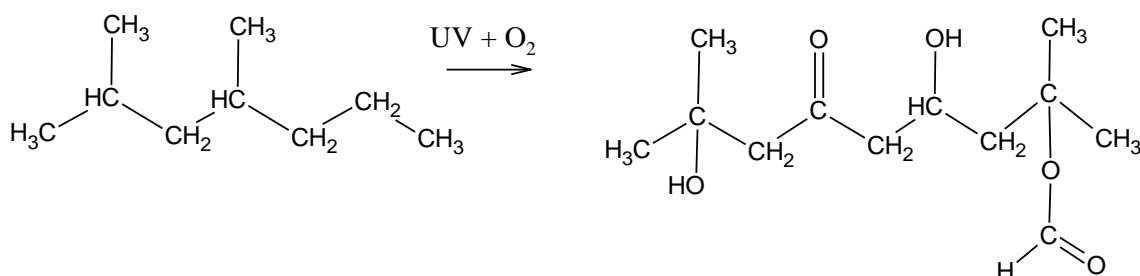
Norrish I -tyypin reaktiossa muodostuu varsinaisia vapaita radikaaleja. Tällöin terminaatiovaiheessa polymeerirakenteeseen aiheutuu ristisilloittumista tai ketjujen katkeamista. [40 s.31] Norrish II -tyypin reaktiossa taas muodostuu varsinaisten radikaalien sijaan edelleen hajoavia karbonyyliryhmiä sekä polymeeriketjujen päiden kaksoissidoksia eli vinyyliryhmiä. Polyeteenin fotolyysissä kilpailevina ilmiöinä ovat ketjujen katkeaminen sekä ristisilloittuminen. Tavallisesti ketjujen katkeamisilmiö on hallitsevampi luonnollisessa ympäristön aiheuttamassa kulutuksessa, kun taas keinotekoinen ja kiihdytetty UV-altistus johtaa usein ketjujen ristisilloittumiseen. [40 s. 31]

Vakuumitilassa, missä happea ei ole läsnä, pelkästään UV-säteilylle altistettuina polyolefiinit ovat kohtuullisen pysyviä materiaaleja. Pitkän UV-säteilytyksen jälkeen havaitaan kuitenkin esimerkiksi ketjujen katkeamista, ristisilloittumista sekä vedyn, metaanin ja etaanin tuotantoa. [41 s. 69] PE-HD-polymeeri on verrattain kiteinen rakenteeltaan ja hajottavat mekanismit kohdistuvatkin lähinnä polymeerin amorfisiin osiin. UV-säteilytyksen seurauksena polyeteenin kiteisyys nousee tavallisesti, koska säteilyn aiheuttamien katkenneiden ketjujen on helpompi muodostaa kiteisiä rakenteita. Kohonnut kiteisyysaste näkyy polymeerissä esimerkiksi sen haurastumisena. [40 s. 32] Eräässä tutkimuksessa huomattiinkin, että kun Mater-Bi-pohjaisia kalvoja altistettiin korkealle lämpötilalle, vedelle tai UV-säteilylle, kalvojen murtovenymään vaikutti sitä laskevasti nimenomaan UV-säteily. [42]

UV-säteilytys ei ehkä yksinään ole kappaleen kaikista haitallisinta monille polymeerikappaleille. UV-säteily hajottaa komposiitissa nimittäin ainoastaan sen ohutta pintakerrosta. Esimerkiksi Kevlar-kuitua sisältäville epoksikomposiiteille on tutkimuksissa havaittu, että UV-valon läpäisyominaisuudet komposiitissa ovat huonot eivätkä kokonaisuudessa juuri vaikuta komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin. [43] Kuitenkin sen seurauksena kappale on usein alttiimpi muille ympäristötekijöille, kuten hapelle ja kosteudelle, joiden tuhoavat vaikutukset ovat selkeästi UV-säteilyn kiihdyttämiä. [5; 41 s. 69] Eräässä tutkimuksessa havaittiin esimerkiksi, että UV-säteilyn ja kosteuden yhteisvaikutus luonnonkuitulujitetun komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin on suurempi kuin pelkän UV-säteilyn vaikutus. [5]

5.2 Ympäristön yhteisvaikutus

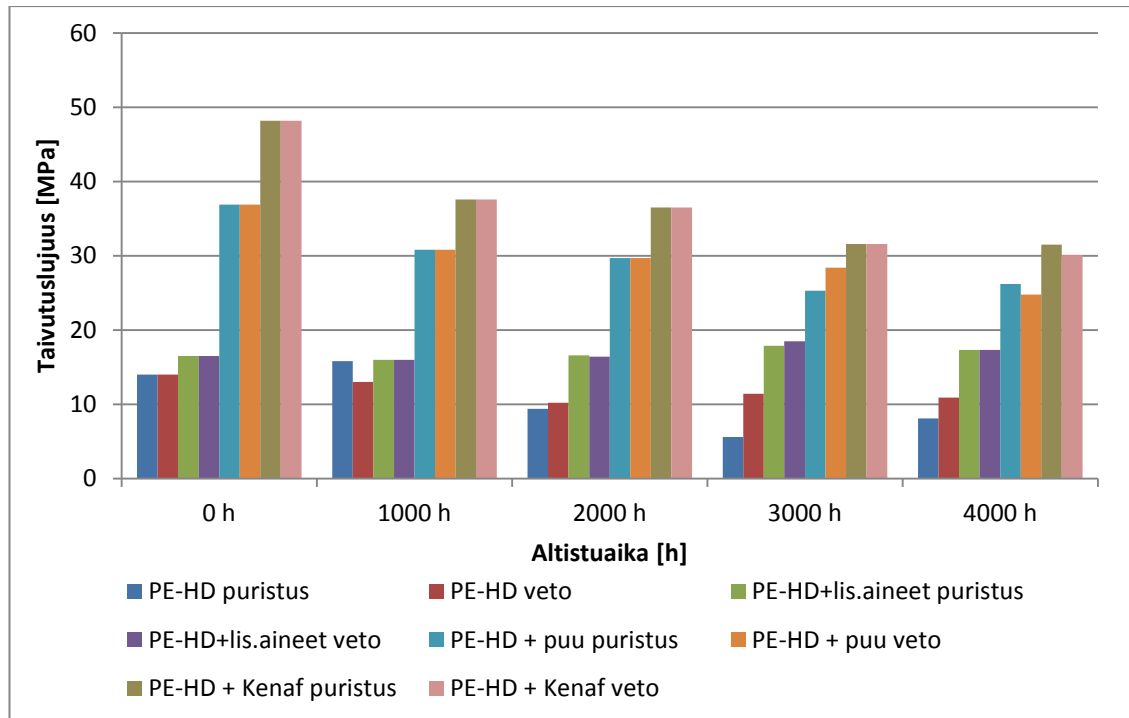
Tavallisissa käyttökohteissa polymeerikomposiitit ovat ilman hapen kanssa tekemisissä UV-säteilyn ohella. Säteilyn ja hapen yhteisvaikutusta polymeerissä kutsutaan valohapettumiseksi. Komposiitin hapettumisnopeuden on havaittu kasvavan kuitupitoisuuden kasvaessa ja pienentyvän kytkentäainetta käytettäessä johtuen kuitujen paremmasta jakautumisesta polymeerimatriisiin. [5] Kuvassa 20 on havainnollistettu UV-säteilyn ja hapen aiheuttamia reaktioita polypropeenissa. [18]



Kuva 20. Polypropeeniketjun kromoformien muodostuminen UV-säteilyn ja hapen yhteisvaikutuksesta. [Muokattu lähteestä 18]

Valohapettuminen on kappaleen pinnan ilmiö. [40 s. 32 – 33] Tavallisesti se on rajoitettu kappaleen pintakerrokseen aina 3 mm syvyyteen asti johtuen hapen huonosta diffuusiosta tai UV-säteilyn huonosta läpäisystä polymeerissä. [27] Hapettuneen polymeerikappaleen pinnan ja hapettoman sisäosan välille muodostuu tiheysgradientti, jonka seurauksena kappaleeseen muodostuu jännityksiä. Nämä jännitykset yhdessä muiden vaikutusten kanssa aikaansaavat halkeamia polymeerin pintaosissa. Nämä halkeamat taas hajottavat valoa, sumentavat kappaleen pintaa ja huonontavat kappaleen mekaanisia ominaisuuksia. [5; 44] Esimerkiksi muovi + puukuitu -komposiittien pinta hapettuu UV-altistuksessa. Puun määrän lisäämisen tällaisessa komposiitissa on havaittu kiihdyttävän mekaanisten ominaisuuksien laskua sillä se lisää myös hapettumiselle alttiiden paikkojen määrää. [4 s.478] Myös muissa tutkimuksissa on havaittu, että luonnonkuitupitoisuuden nostaminen kiihdyttää polymeerikomposiitin valohapettumista. Toisaalta kytkentäaineen käytön on taas havaittu laskevan hapettumisnopeutta johtuen kuitujen paremmasta hajaantumisesta matriisiin. [5]

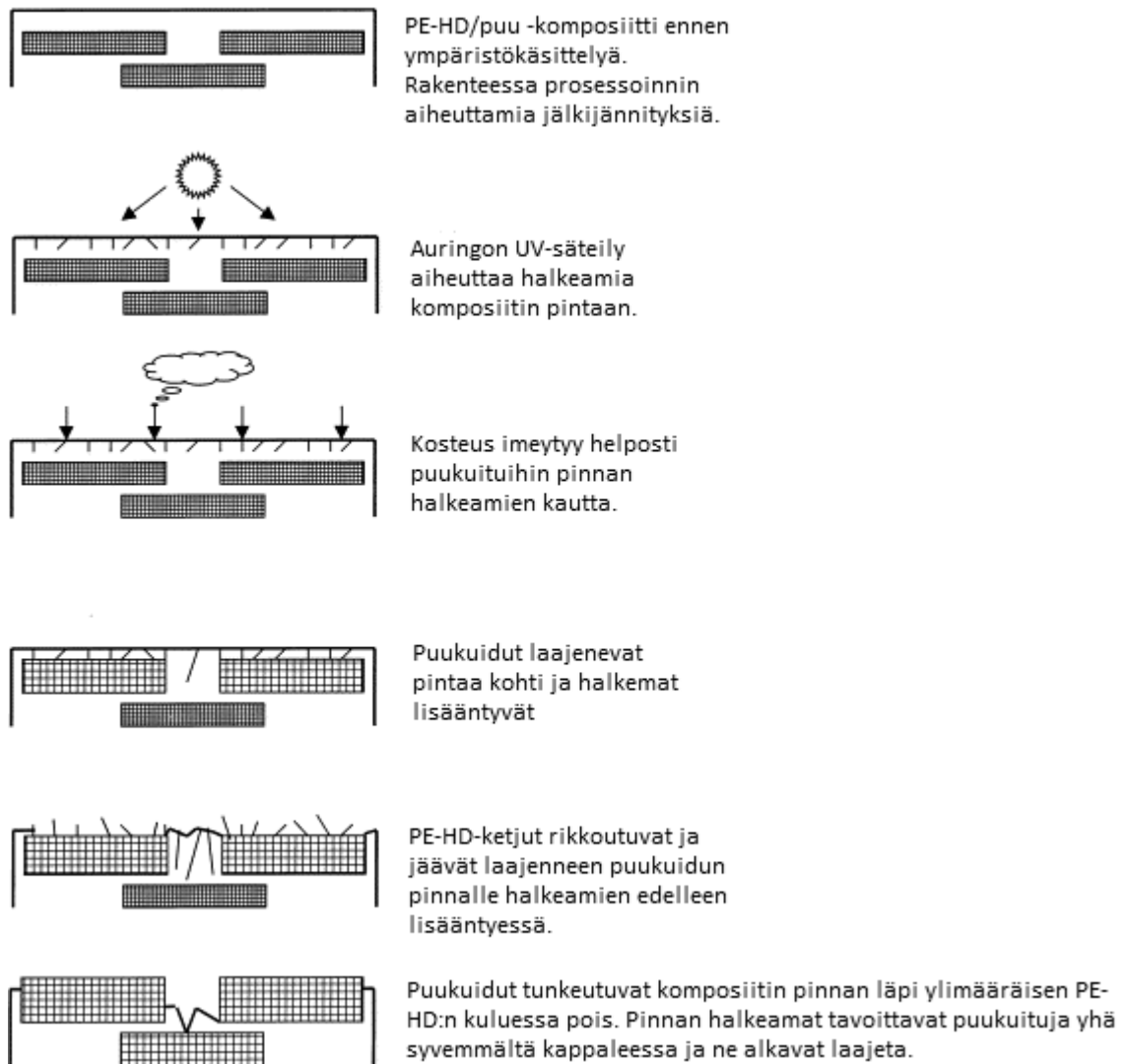
Eräässä tutkimuksessa altistettiin luonnonkuitulujitettuja korkean tiheyden polyeteenikappaleita (PE-HD) UV-säteilylle sekä sykliselle vesiruiikutukselle. Altistettujen kappaleiden ominaisuuksia ja niiden muutoksia mitattiin taivutuskokeilla. Altistettavia kappaleita olivat pelkkä PE-HD, UV-stabilaattorin, antioksidantin ja kytkentäaineen sisältävä PE-HD, PE-HD + puujauhe- sekä PE-HD + kenaf -kuitukomposiitti. Lujitteiden osuus komposiitissa oli 50 p-%. Kappaleiden taivutuslujuudet eri altistusajoilla on koottu kuvaan 21. [27]



Kuva 21. Taivutuslujuuden (MPa) muutos eri altistusajoilla (h) erilaisille PE-HD + luonnonkuitu-komposiiteille. Luonnonkuidun osuus komposiitissa on 50 p-%. Puristusarvot on määritetty eri puolelta kappaletta kuin vetoarvot taivutuskokeessa. [Muokattu lähteestä 27]

Taivutuslujuuden huomataan laskeneen huomattavasti altistusajan kasvaessa. Kuitenkin luonnonkuitua sisältävän komposiitin taivutuslujuus on ympäristön käsittelynkin jälkeen pelkän PE-HD:n taivutuslujuutta suurempi. Taivutusmoduulissa havaittiin samankaltainen muutos. Huomattavaa on myös, että altistuksen vaikutus oli pienin lisäaineita eli stabilointiaineita sisältävien PE-HD-kappaleiden taivutuslujuudelle. Stabilointiaineiden voidaan siis päätellä toimineen hyvin. [27]

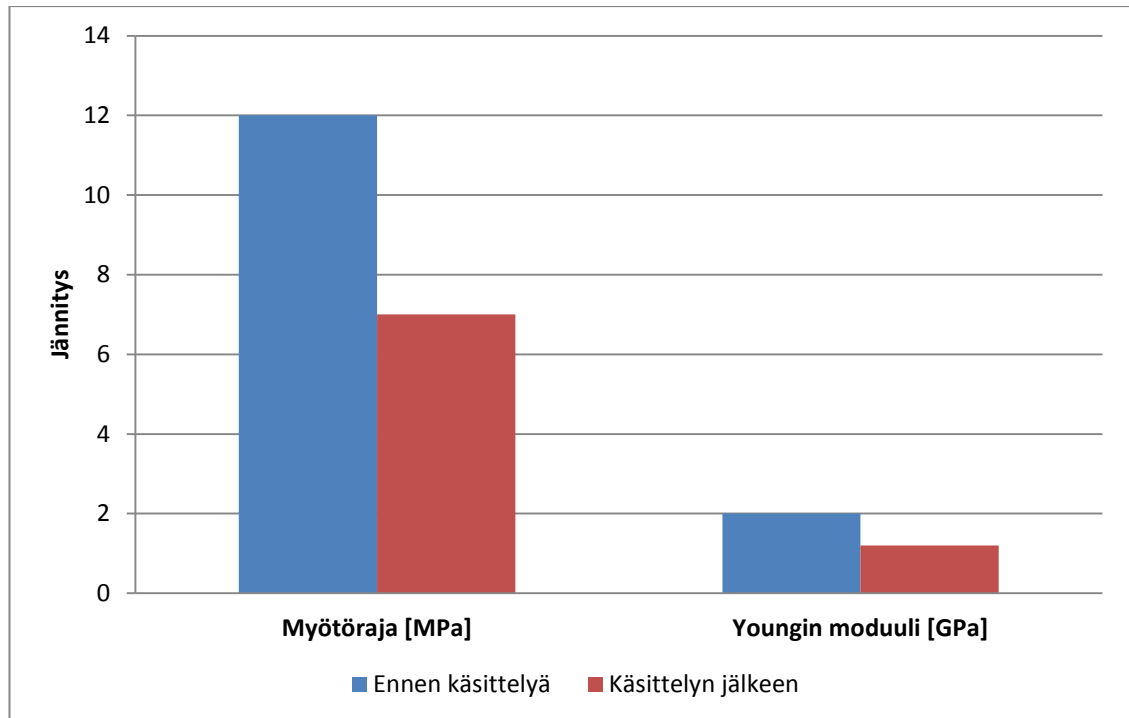
Eräässä tutkimuksessa PE-HD + puu -paneeleja altistettiin ympäristölle. Puuhiutaleiden osuus oli 47 p-%. Kappaleiden käyttäytymistä on kuvattu kuvan 22 esittämällä kuvasarjalla. [43]



Kuva 22. PE-HD + puu -komposiitin vaurioituminen ympäristölle altistettuna. [Muokattu lähteestä 43]

Tutkimuksessa muutaman kuukauden jälkeen paneelien pinta alkoi tummua ja harmaantua. Tämän todettiin johtuvan lähinnä saasteista. Neljän kuukauden ympäristöaltistuksen jälkeen kappaleiden pinnan ulkomuoto alkoi nopeasti muuttua. Puuhiutaleet menettivät ruskean värinsä ja kirkkautensa. Kappaleiden pinta muuttui karkeammaksi ja tutkimuksissa havaittiin pinnalla esiintyviä halkeamia. Ympäristön aiheuttamat muutokset komposiitissa olivat näkyvissä kuitenkin vain 1 mm syvyyteen asti. [43]

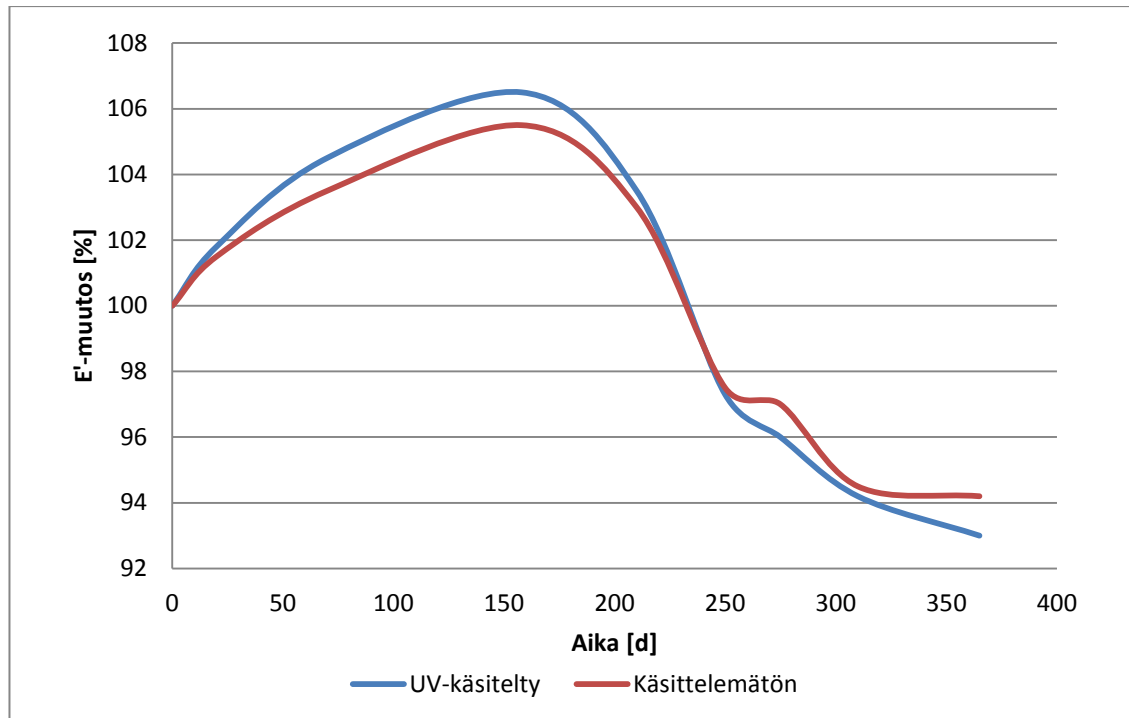
Samaisessa tutkimuksessa havaittiin komposiittien taivutusominaisuuksien laskevan altistuksessa. Kappaleen murtumiseen vaadittava jännitys laski jopa 50 %. Altistettujen kappaleiden veto-ominaisuuksia ennen ja jälkeen altistuksen on verrattu kuvassa 23. [43]



Kuva 23. PE-HD + puuhiutale –komposiitin veto-ominaisuudet ennen ja jälkeen 205 päivän ympäristöaltistuksen. Puuhiutaleiden osuus 47 p-%. [Muokattu lähteestä r]

Kappaleiden veto-ominaisuudet laskivat siis huomattavasti, jopa lähes 50 % ympäristöaltistuksen jälkeen. Myös kappaleiden iskulujuus laski noin 20 %. [43]

PE-HD + puuhiutale -komposiiteille tehtiin myös DMA-kokeita UV-altistuksen jälkeen. Varastomodulin E' muutokseksi ajan funktion saatiin kuva 24 mukainen riippuvuus. [43]



Kuva 24. Varastomoduulin E' muutos (%) ajan (d) funktiona UV-altistelulle sekä altistamattomalle PE-HD + puuhiutale -komposiitille. [Muokattu lähteestä r]

Varastomoduulin alkumittauksen aikaisen kasvun arvioitiin johtuvan puukuidussa olevan veden diffuusiosta ympäristöön eli puukuidun dehydraatiosta ja loppumittauksen moduulin laskun arvioitiin taas johtuvan kappaleen hajoamisesta korkean lämpötilan vaikutuksesta eli kappaleen termisestä hajoamisesta. Mittauksen alkuvaiheessa UV-säteilytettyjen kappaleiden varastomoduuli kasvoi hieman enemmän kuin säteilyttämättömien kappaleiden. Tämän arveltiin johtuvan PE-HD-polymerin verkottumisesta kappaleiden pinnalla UV-säteilyn vaikutuksesta. Myöhemmässä mittausvaiheessa UV-altistettujen kappaleiden varastomoduuli laski hieman nopeammin kuin altistamattomien, johtuen polymerin ja puun valohajoamisesta. Kuitenkaan altistettujen ja altistamattomien kappaleiden varastomoduulien käyttäytymisen välille ei saatu DMA-testeillä suurta eroa, vuoden aikana ainoastaan 1 – 2 %. [43]

5.3 UV-stabilointi

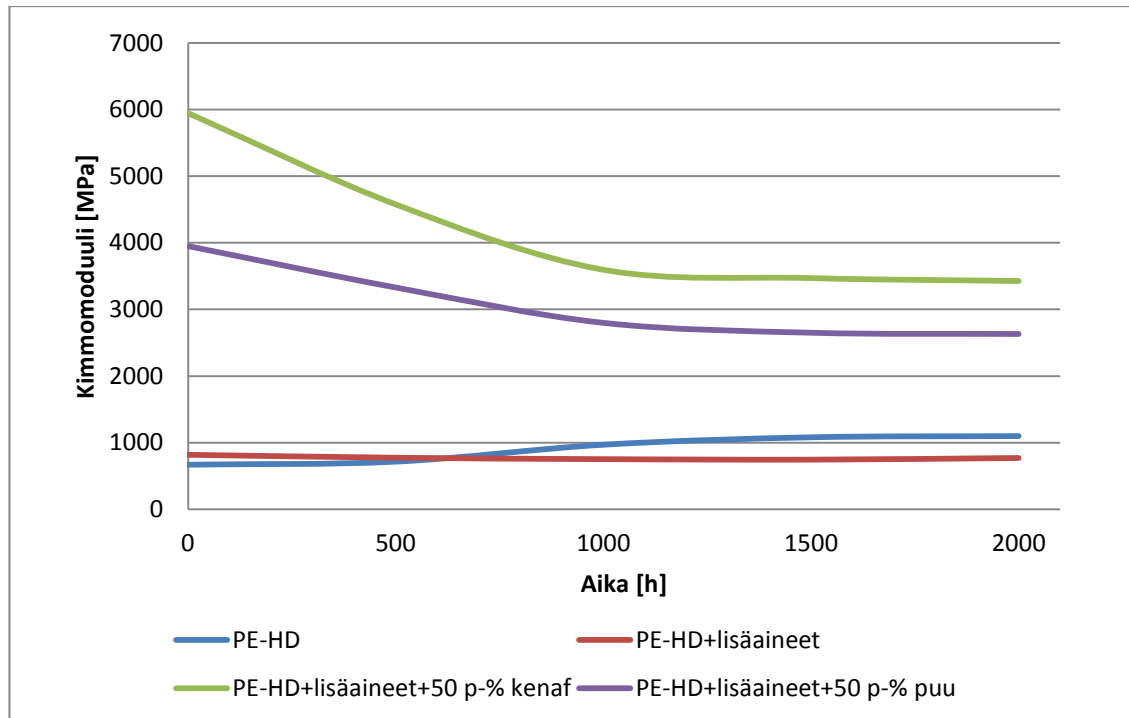
Polyolefiineja suojataan UV-säteilyltä esimerkiksi erilaisilla valostabilointiaineilla. [4 luku 14.4; 39] Nämä stabilointiaineet voidaan jaotella niiden hidastaman hajoamismekanismin mukaan. Ultraviolettiabsorbentit eli UVAt estävät haitallisen UV-säteilyn absorption suojattavaan kappaleeseen. Näillä aineilla on suuri absorptiokyky UV-alueen säteilylle ja absorption yhteydessä tapahtuu nopea vedynsiirtoreaktio, joka johtaa absorboituneen säteilyn energian muuttumiseen harmittomammaksi lämpöenergiaksi. [4 luku 14.4]

Toinen stabilointiainetyyppi on sammuttajat, jotka vähentävät valon aiheuttaman initiaatiovaiheen nopeutta deaktivoimalla kromoforien epästabiilit ja helposti reagoi-

vat ryhmät. Kolmannen tyypin stabilointiaineet muuttavat kromoforiset hydroperoksidit pysyvämmiksi yhdisteiksi ilman vapaiden radikaalien syntyä. On havaittu, että esimerkiksi polyeteenissä kolmannen tyypin stabilointiaineet eivät kuitenkaan toimi hyvin, koska UV-säteilyaltistus vähentää nopeasti hydroperoksidin määrää polymeerissä. Neljännen tyypin stabilointiaineiden toiminta perustuu UV-säteilyaltistuksessa muodostuvien vapaiden radikaalien tekemiseen reagoimattomiksi alkyyli- tai peroksidiradikaaleiksi. Yleisesti muoveissa käytetään lisäksi erilaisia pigmenttejä seosaineina. [4 luku 14.4; 39] Näiden toivotaan estävän haitallisen UV-säteilyn absorboituminen kappaleeseen. [4 luku 14.4] Esimerkiksi hiilimustan lisääminen Mater-Bi-pohjaisiin kalvoihin paransi hieman kalvojen murtovenymää hiilimustaa sisältämättömiin kalvoihin verrattuna UV-altistuksen jälkeen. Voidaan siis olettaa, että hiilimusta on toiminut kalvossa UV-stabilointiaineena. [42]

UV-stabilointiaineiden toiminnasta polyeteeni + puu -komposiiteissa on tehty paljon tutkimuksia erityisesti johtuen siitä, että UV-säteilyn kesto mahdollistaisi muilta ominaisuuksiltaan varsin suosiollisten komposiittien käytön myös ulkoilmasovelluksissa. [39] Puulujitettujen muovikomposiittien suojelemisessa käytettyjen UV-stabilointiaineiden vertailussa HALS-yhdisteet (Hindered amine light stabilizers) havaittiin parhaiksi pitkäaikauskellastumisen ja samentumisen estossa. [45] Myös pigmenttien vaikutusta UV-säteilyaltistuksessa olevaan PE-HD + puukuitu -komposiittiin on tutkittu. Testattaviin komposiitteihin lisättiin MAPE-kytkentäaineen lisäksi yhtä kolmesta pigmentistä; rautaoksidista, hiilimustasta ja titaniundioksidista. Pigmenttiä sisältäneet kappaleet eivät vuorottaisen UV-säteilytys ja kosteuskäsittelyn jälkeen vaalentuneet yhtä paljon kuin pigmenttiä sisältämättömät kappaleet. Hiilimustan havaittiin tarjoavan suurimman suojan ympäristökäsittelyä vastaan PE-HD + puukuitu -komposiitissa. [39] Kappaleiden värinmenetyksen ja vaalentumisen on veikattu johtuvan PE-HD-polymeerin ketjujen katkeamisesta ja näiden palasten migraatiosta komposiitin pinnalle sekä ligniinin valovalkaisuista. [45; 46] Pigmenttien vertailututkimuksessa havaittiin myös PE-HD:n kiteytymisasteen nousevan 500 tunnin altistusaikaan asti, jonka jälkeen se lähti laskuun. Hiilimustan ja titaanidioksidin lisääminen nosti kiteytymisastetta ainoastaan 250 tunnin altistukseen asti. [39]

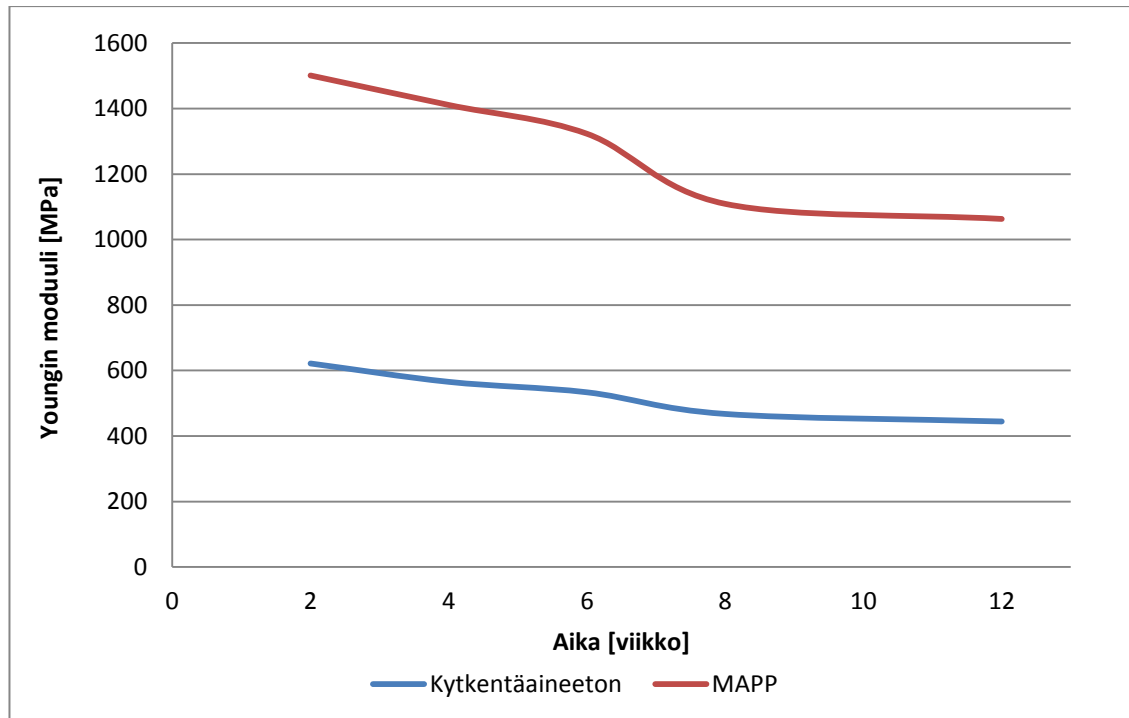
PE-HD + selluloosakuitu -komposiitin taivutusominaisuuksien muutosta syklisen UV- ja vesikäsittelyn jälkeen UV-stabilointiainetta (HALS) ja antioksidanttia sisältämättömässä ja sisältävässä kappaleessa on vertailtu. Tulokset on esitetty kuvassa 25. [47]



Kuva 25. UV-stabilointiaineen, antioksidantin ja selluloosakuidun lisäyksen (50 p-%) vaikutus PE-HD -komposiitin kimmomoduuliin (MPa) syklisen UV- ja vesikäsitelyn keston (h) funktiona. [Muokattu lähteestä 47]

Kuvan 25 perusteella huomataan ainoastaan pelkkää PE-HD:ä sisältävien testikappaleiden jäykistyneen käsittelyn aikana. Tämän voidaan olettaa johtuvan polymeerin kasvavasta kiteisyysasteesta. UV-stabilointiainetta ja antioksidanttia sisältävän PE-HD:n jäykkyysominaisuuksiin 2000 tunnin altistus ei sen sijaan juuri vaikuttanut. Kuitulujitetut kappaleet sen sijaan menettivät lähes 50 % alkuperäisestä jäykkyystään jo 1000 tunnin käsittelyssä vaikka ne sisälsivät UV-stabilointiaineen ja antioksidantin. Kuitenkin kuitujen lisäyksestä aiheutuva jäykkyys on altistuksen jälkeenkin huomattavasti suurempi kuin pelkän polymeerin jäykkyys. Kappaleiden murtovenymä mitattaessa havaittiin kappaleiden haurastuneen yli 1000 tunnin altistuksen jälkeen. Kenaf-kuitua ja puukuitua sisältävien komposiittien murtovenymä laski järjestyksessä 24 % ja 20 % 2000 tunnin altistuksessa. [47]

KytKentäaineen lisääminen luonnonkuitukomposiittiin parantaa tavallisesti komposiitin mekaanisia ominaisuuksia ja sen on huomattu vähentävän veden absorptiota (kappaleet 3.2 ja 4.1.4). Kuitenkin eräissä UV-altistustestissä, jossa PP + sisalkuitu-komposiitit altistettiin UV-säteilylle 2, 4, 6, 8 ja 12 viikoksi huomattiin, että kytKentäainetta sisältävien kappaleiden suhteellinen lujuuden lasku käsittelyn jälkeen on suurempaa kuin käsittelemättömille komposiiteille. Kolmessa kuussa kytKentäainetta sisältävien komposiittien pinnasta hajosi jopa 49,6 % kun taas käsittelemättömän komposiitin pinnasta hajosi 37 %. MAPP-käsitellyn ja käsittelemättömän PP + sisal-komposiitin Youngin moduulin muutoksia on verrattu kuvassa 26. [18]



Kuva 26. PP + sisal -komposiitin Youngin moduulin (MPa) muutos UV-altistusajan funktiona kytKentäainetta sisältämättömälle ja MAPP:tä sisältävälle komposiitille.
[Muokattu lähteestä 18]

MAPP-käsitellyn komposiitin Youngin moduuli suhteellinen lasku UV-altistuksessa on selvästi käsittelemättömän komposiitin suhteellista laskua suurempaa. Kuitenkin kytKentäainetta sisältäneen PP + sisal -komposiitin lujuusominaisuudet ovat UV-käsittelynkä jälkeen paremmat kuin käsittelemättömän. [18]

Tässä työssä komposiittikappaleiden mekaanisten ominaisuuksien ja erityisesti murtovenymän odotetaan siis laskevan UV-altistuksen seurauksena pitkässä altistuksessa. Kuitua sisältävän kestopuovikomposiitin voidaan olettaa menettävän lujuuttaan ja haurastuvan enemmän verrattuna lujittamattomaan puoviin UV-käsittelyn seurauksena. Kuitenkin kuituja sisältävien kappaleiden mekaanisten ominaisuuksien voidaan olettaa olevan parempia käsittelyn jälkeen verrattaessa kuituja sisältämättömiin pelkkiin poly-meerikappaleisiin. Kappaleiden voidaan olettaa myös vaihtavan väriään. UV-käsittelyllä ei pitäisi olla suurta vaikutusta kappaleen varastomoduliin. On kuitenkin kiinnostavaa nähdä vaikuttaako esimerkiksi MAPE-kytKentäaineen käyttö luonnonkuitukomposiitin UV-säteilyn keston.

6 KOEJÄRJESTELYT

6.1 Käytetyt materiaalit

Korkean tiheyden polyeteeninä käytettiin ExxonMobil Chemical:n toimittavaa Exxon-Mobil™ HDPE HYA 600 polymeeriä. Se on normaaliin käyttöön tarkoitettu muovi, jota on helppo prosessoida, ja jossa on erinomaisesti yhdistetty jäykkyys ja iskulujuus. Tiheydeksi on ilmoitettu $0,954 \text{ g cm}^{-3}$, sulaindeksiksi ($190 \text{ °C} / 2,16 \text{ kg}$) $0,35 \text{ g min}^{-1}$, pehmenemislämpötilaksi 128 °C , vetolujuudeksi (50 mm min^{-1}) 960 MPa , murtovenymäksi yli 100% ja lovetun kappaleen iskulujuudeksi 14 kJ m^{-2} . [49]

Mater-Bi CF04A on Novamont S.p.A.:n toimittama maissitärkkelyspohjainen polyesteriä sisältävä biohajoava ja kompostoitava kestopuovi. Se on kosteusherkkä. Tiheydeksi on ilmoitettu $1,23 \text{ g cm}^{-3}$, sulaindeksiksi ($160 \text{ °C} / 5 \text{ kg}$) $0,7 \text{ g min}^{-1}$, sulamislämpötilaksi 130 °C , vetolujuudeksi murtuessa 26 MPa , murtovenymäksi 550% ja vesihöyryn läpäisevyydeksi (38 °C , RH 90%) $500 \frac{\text{g} \times 30 \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times 24 \text{ h}}$. [21, 50] Eräässä aikaisemmassa tutkimuksessa Mater-Bi CF04A:n vetolujuusarvoksi on mitattu 16 MPa ja murtovenymäksi 255% . Lihaluujauhoa lisättäessä Mater-Bi-kappaleen vetolujuuden on havaittu laskevan. [28]

Osassa UV-altistetuista näytteistä matriisiaineena käytettiin polypropeeni 100-CA50 homopolymeeriä. Se on korkean virtausnopeuden polymeeri, joka tarkoitettu erityisesti käytettäväksi ruiskuvalulla valmistettaviin kappaleisiin. Sulaindeksiksi on ilmoitettu ($230 \text{ °C} / 2,16 \text{ kg}$) 50 g min^{-1} , vetolujuudeksi 36 MPa , lovetun kappaleen iskulujuudeksi 3 kJ m^{-2} , taivutusmoduuliksi 1550 MPa ja pehmenemislämpötilaksi 115 °C . [51]

Työssä käytettiin Safilinin 100% pellavakuitua, joka on valmistettu komposiitin lujitteeksi. Pellavan valmistajan ilmoittama tiheys on $1,45 \text{ g cm}^{-3}$, kuidun halkaisija $20 \mu\text{m}$, vetolujuus 738 MPa , murtovenymä $1,35 \%$. [52]

Työssä käytetty sellukuitu on Botnian RMA Pine 88, joka sisältää $40 - 60 \%$ mäntyä ja $40 - 60 \%$ kuusta. Sen kuitupituudeksi on ilmoitettu minimissään $2,2 \text{ mm}$ ja sitä käytetään paperinvalmistuksessa. Valmistaja ei ilmoita kuidulle tarkkaa tiheyttä, joten arvioimme sen tiheydeksi saman kuin työssä käytetyn pellavakuidun, $1,45 \text{ g cm}^{-3}$. [53]

Käytetty wollastoniitti Wicroll on Nordkalk:n toimittamaa neulasmaista mineraalia, jonka raekoko on $5 \mu\text{m}$, ja jonka ilmoitetaan teoreettisesti koostuvan $48,3 \%$ CaO:sta ja $51,7 \%$ SiO₂:sta. Nordkalk Wicroll on erityisesti käytetty lujittavana täyteaineena muoveissa, elastomeereissa ja pinnoitteissa, jolloin se nostaa kappaleen jäykkyyttä ja lujuutta sekä parantaa iskulujuutta ja mittapysyvyyttä parantaen kappaleen pinnan

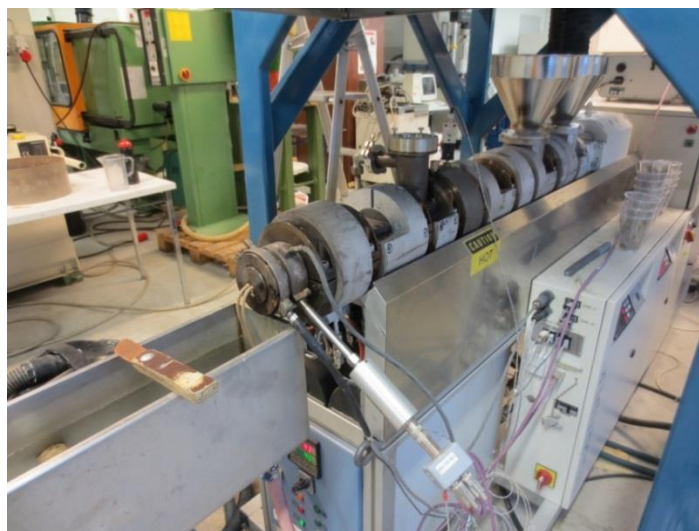
ulkonäköä. Valmistaja ilmoittaa wollastonitiitin tiheydeksi $2,8 - 3,09 \text{ g cm}^{-3}$, sulamispisteeksi 1540 °C sekä kosteuspitoisuudeksi 1% . [54]

MAPE-kytkentäaine on Clariant:n toimittama Licocene Pe MA 4351, kemiallisesti muokattu polyeteenivaha, joka on oksastettu maleiinihydroksidilla polaarisuuden saavuttamiseksi. MAPE parantaa kappaleen sitkeyttä, elastisuutta ja mittapysyvyyttä parantava kytkentäaine, joka tarkoitettu muovi + puu -komposiiteille, erityisesti polyeteenille. MAPE oli granulaatteina ja valmistaja on ilmoittanut sen tiheydeksi $0,99 \text{ g cm}^{-3}$. [54]

6.2 Kompaundointi

Kompaundoitavia materiaaleja kuivattiin sellua lukuun ottamatta ennen kompaundointia uunissa 50 °C :ssa 24 tuntia. Ruiskuvalulla valmistettavia komposiittikappaleita varten muovi ja kuitu kompaundoitiin Brabender DSE 25 kaksiruuviekstruuderilla. Osa testattavista kappaleista oli valmistettu LUOMA-projektissa jo aiemmin samaisella laitteella kompaundoimalla, mutta liitteeseen 1 merkityt kompaundit valmistettiin erityisesti tätä työtä varten. Kaikkia kompaundeja pyrittiin valmistamaan noin 1000 g . Tämän työn tulososiossa käytettyjen materiaalien kuituosuudet on esitetty tilavuusprosentteina ellei toisin mainita.

Ekstruuderin automaattinen muovin syöttönopeus valittiin kutakin kompaundia varten sopivaksi siten, että kompaundointi aika oli $30 - 45 \text{ min}$ riippuen matriisista ja kuidun määrästä. Muovin syöttö ekstruuderiiin tapahtui kuvan 27 taemmasta suppilosta.



Kuva 27. Kaksiruuviekstruuderin Brabender DSE 25.

Kuidut ja mahdollinen kytkentäaine (MAPE) lisättiin toisen lähempänä katsojaa olevan syöttösuppilon avulla käsin siten, että tietty etukäteen laskettu ja punnittu määrä muovia lisättiin ekstruuderiiin minuutin aikana. Tavallisesti kuituja lisättiin $15 - 20 \text{ sekunnin}$ välein, mutta hybridikomposiitteja kompaundoitaessa jopa useammin. Kompaundi vedettiin ekstruuderin suuttimen jälkeen käsin jäähdytysaltaan läpi kahtena nauhana. Nau-

hat syötettiin käsin granulaattoriin ja granulaatit laitettiin suljettaviin muovipusseihin. Kuva granulaateista löytyy liitteestä 1.

Polyeteenikappaleille sulan prosessointilämpötila oli noin 190 °C ja Mater-Bi-kappaleille noin 140 °C. Ruuvien kierrosnopeus polyeteenikappaleita valmistettaessa oli 42,4 rpm ja Mater-Bi-kappaleita valmistettaessa 44,0 rpm.

6.3 Ruiskuvalu

Valmistettuja granulaatteja kuivattiin ennen ruiskuvalua vähintään 2 vuorokautta uunissa. Mater-Bi-kompaudeja kuivattiin 50 °C:ssa ja PE-HD kompaundeja 80 °C:ssa. Tämän jälkeen seoksista ruiskuvalettiin koesauvoja Krauss-Maffei KM50C2 ruiskuvalukoneella. Prosessointilämpötilaksi polyeteenikappaleille asetettiin 180 °C ja Mater-Bi-kappaleille 140 °C.

Tämän työn mittauksia varten ruiskuvalettiin liitteen 1 materiaalit. Muut materiaalit oli ruiskuvalettu jo aiemmin LUOMA-projektin edetessä. Ruiskuvalussa huomattavaa oli, että puhtaan Mater-Bi:n ja 5 til-% pellavaa sisältävän Mater-Bi + pellava -komposiitin ruiskuvalaminen oli erittäin haastavaa, koska syöttökanavan tappi katkesi usein ja piti irrottaa muotista käsin. Suuremmilla pellavamäärillä ja wollastoniittia lisätessä komposiitin lujuus kasvoi riittävästi, eikä tappi katkennut koneeseen.

6.4 Vesiupotus

Veden absorptiotestaus vesiupotuksessa tehtiin mukaillen standardia SFS-EN ISO 62. Tutkittavat sellua, lasia ja wollastoniittia sisältäneet PE-HD ja Mater-Bi-kappaleet upotettiin huoneenlämpöiseen tislattuun veteen yhteensä 28 vuorokaudeksi eli 672 tunnin ajaksi. Testausjärjestelyissä kappaleet upotettiin veteen suljetuissa muoviasiastioissa alumiinifolioastioita pidikkeenä käyttäen. Koejärjestely on kuvattu kuvassa 28. Veden lämpötila oli 18 – 22,5 °C.



Kuva 28. Vesiabsorptiotestin koejärjestely. Kuvassa testikappaleet ovat 15 til-% sellua ja 3 p-% kytkentäaine MAPE:a sisältäviä PE-HD-kappaleita.

Altistusta ennen kappaleita kuivattiin 50 °C uunissa 24 tunnin ajan. Kappaleet punnittiin vaa’alla ennen altistusta, sekä 1, 2, 3, 7, 10, 14, 17, 21 ja 28 vrk jälkeen. Vedestä nostettaessa kappaleet kuivattiin käsipaperilla ennen punnitusta. Vesiupotuksen jälkeen kappaleet punnittiin vielä niiden oltua huoneenlämmössä 48 tuntia ja vielä niiden oltua uunissa 50 °C 24 tuntia. Kappaleiden paksuus mitattiin myös kolmesta kohdasta ennen ensimmäistä uunikuivausta, juuri ennen altistusta, altistuksen jälkeen sekä altistuksen ja uunikuivauksen jälkeen. Kappaleille suoritettiin vetokokeet ennen käsittelyä sekä käsittelyn ja uunikuivauksen jälkeen.

6.5 Olosuhdekaappi

Tutkittavia sellua, wollastoniittia ja lasia sisältäneet PE-HD ja Mater-Bi-kappaleita altistettiin Vötsch olosuhdekaapissa 60 °C ja 90 % suhteellisessa kosteudessa yhteensä 28 vuorokauden eli 672 tunnin ajan. Altistusta ennen kappaleita kuivattiin uunissa 50 °C 24 tunnin ajan. Kappaleet punnittiin analyysivaa’alla ennen altistusta, sekä 1, 2, 3, 7, 10, 14, 17, 21 ja 28 vrk jälkeen. Tämän jälkeen kappaleet punnittiin vielä niiden oltua huoneenlämmössä 48 tuntia ja vielä niiden oltua uunissa 50 °C 24 tuntia. Kappaleille suoritettiin vetokokeet ja DMTA- sekä TGA-kokeet ennen käsittelyä sekä käsittelyn ja uunikuivauksen jälkeen.

6.6 Kiehumistesti

Kiehumistestissä tutkittavat kappaleet upotettiin 18 °C tislattuun veteen, joka lämmitettiin kiehuvaan 100 °C:een välittömästi kappaleiden upotuksen jälkeen. Veden lämpeneminen kiehuvaan kesti noin 10 minuuttia. Kappaleiden kiehutusta jatkettiin 2 tunnin ajan kiehumispisteen saavutuksen jälkeen. Veden lämpötila pidettiin kiehutuksen ajan välillä 95 – 100 °C. Altistusta ennen kappaleita kuivattiin 50 °C uunissa 24 tunnin ajan. Kappaleet punnittiin analyysivaa’alla ennen altistusta sekä sen jälkeen. Vedestä nostettaessa kappaleet kuivattiin käsipaperilla ennen punnitusta. Kappaleille suoritettiin vetokokeet ennen käsittelyä sekä käsittelyn ja huoneilmakuivauksen ja 50 °C:n uunikuivauksen jälkeen. Kuvassa 29 on valokuvattu testauslaitteisto.



Kuva 29. Kiehumistestin testauslaitteisto. Vasemmalla sauvat upotettuna veteen, oikealla kattilassa lämmityksessä vettä, jota lisätään vasemman kattilan veden haihtuessa. Veden lämpötila pidettiin välillä 95 – 100 °C.

6.7 UV-altistus

UV-altistustestissä kappaleet altistettiin 295 – 340 nm aallonpituuden UVA-säteilylle Tampereen teknillisen yliopiston UV-kaapissa. UV-kaapissa kappaleet ovat neljän QUV kiihdytetyn säteilytyksen UVA-340-lampun alla. UVA-340-lamput tuottavat säteilyä simuloiden auringonvaloa aallonpituusalueella 295 – 340 nm. [55] Uusi lamppu vaihdettiin 400 – 500 tunnin välein. Kappaleiden altistusajat ovat 256 h, 512 h, 1024 h ja 2048 h. Kappaleet käännettiin altistusajan puolivälissä. Kuukauden altistusajan arvioitiin vastaavan Suomessa hieman alle vuoden altistusaikaa vuodesta luonnollisesti riipuen. Kappaleille suoritettiin veto- ja iskukokeita sekä DMTA- ja TGA-kokeita ennen käsittelyä sekä 2084 tunnin UV-käsittelyn jälkeen. UV-kaapin lämpötila oli noin 33 °C.

6.8 Korkean lämpötilan altistus

Tutkittavia kappaleita altistettiin olosuhdekaapissa 80 °C ja 50 % suhteellisessa ilman-kosteudessa yhteensä 28 vuorokauden eli 672 tunnin ajan. Kappaleet punnittiin analyysivaa'alla ennen altistusta, sekä 1, 2, 3, 7, 10, 14, 17, 21 ja 28 vrk jälkeen. Tämän jälkeen kappaleet punnittiin vielä niiden oltua huoneenlämmössä 48 tuntia ja vielä niiden oltua uunissa 50 °C 24 tuntia. Kappaleille suoritettiin vetokokeet ennen käsittelyä sekä käsittelyn ja uunikuivauksen jälkeen.

7 OMINAISUUKSIEN TESTAUSMENETELMÄT

7.1 Vetokoe

Vetokokeet suoritettiin Instron 5967 -laitteistolla, johon oli asennettuna 2 kN voimaseili. Käytetyssä ohjelmassa koneen leuat vetivät kappaletta ensin nopeudella 0,5 mm/min aina 0,3 % venymään asti. Tässä vaiheessa käytettiin ekstensiometriä venymän mittaamisessa, jotta saataisiin mahdollisimman tarkka jännitys/venymä -käyrän alkuosa, josta määritetään kimmomoduuli. Kun 0,3 % venymä oli saavutettu, ekstensiometri poistettiin ja koetta jatkettiin 20 mm/min vetonopeudella aina koesauvan murtumiseen asti.

Korkean lämpötilan vetokokeet suoritettiin samalla Instron-laitteistolla samoilla parametreilla. Kappaleita lämmitettiin vähintään tunnin ajan 50 °C lämpökaapissa, jonka jälkeen ne vedettiin välittömästi, jotta kappaleiden lämpötila olisi mahdollisimman lähellä 50 °C:tta.

7.2 Iskukoe

Iskulujuutta tutkittiin standardin SFS-EN ISO 179-1 mukaisesti. Testissä käytettiin CEAST Resil 5.5 J iskukoelaitteistoa ja instrumentoimatonta 5 J:n iskuvasaraa. Koesauvat olivat lovettuja.

7.3 Dynaaminen mekaaninen analyysi DMTA

Varastomodulien muutosten arvioimiseksi suoritettiin DMTA-mittaukset Pyris Diamond DMA -laitteella. Mittauksissa käytetyt parametrit olivat seuraavat: lämpötila-alue -100~200 °C, lämmitysnopeus 3 °C/min, taajuus 1 Hz ja kuormitusamplitudi 40 µm. Kuormitustapa oli taivutus.

7.4 Termogravimetrinen analyysi TGA

Termistä hajoamista tutkittiin termogravimetrisellä analysaattorilla STA 6000 (Perkin-Elmer). Lämmitysnopeus oli 20 °C/min ja lämpötilaväli 30 – 995 °C tyypiatmosfäärissä. Näytepaino oli noin 10 mg.

7.5 IR-spektroskopia

IR-mittaukset tehtiin ATR-tekniikalla Bruker-laitteistolla PIKE:n GladiATR -mittapöydällä. Mittauksissa mitattiin säteen absorptiota materiaalissa aaltolukuvälillä 4000 –

400 cm^{-1} . Jokaisella mittaukskerralla laite mittasi spektrin 16 kertaa ja jokaisen mittauksen tulos saatiin näiden keskiarvona. Mittausten resoluutio oli 4 cm^{-1} .

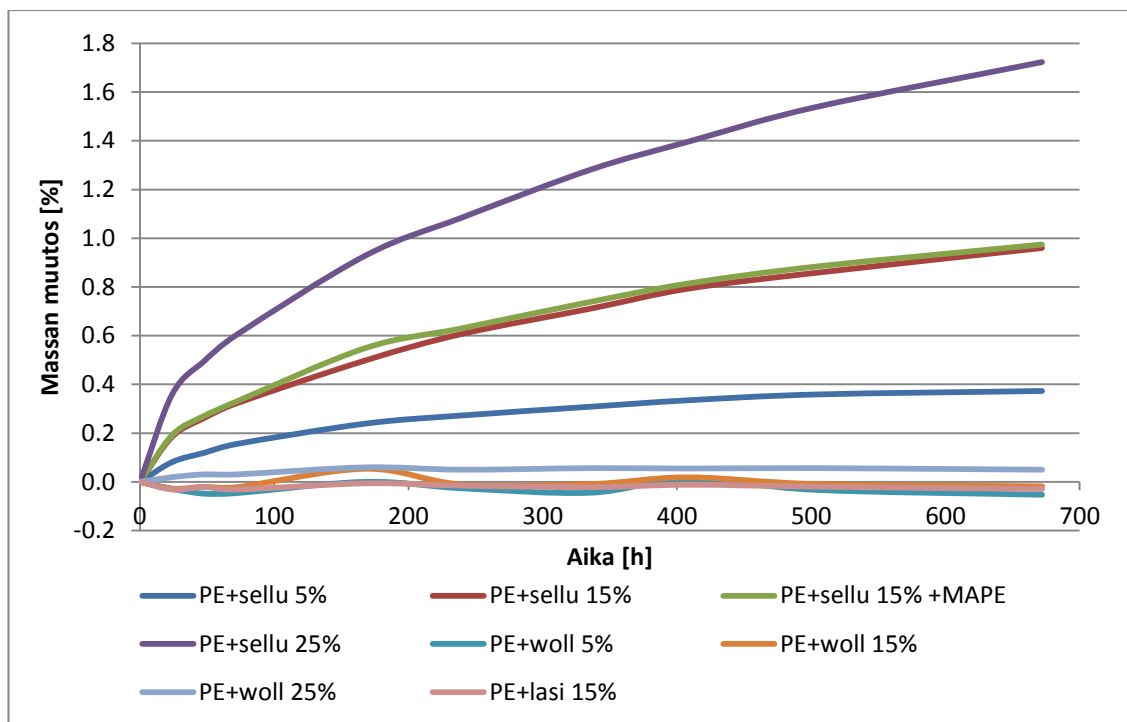
8 TULOKSET

8.1 Olosuhdekaappi

Olosuhdekaappialtistuksessa tutkittiin pellavan, sellun ja wollastoniitin tilavuusosuu- den, sekä sellukomposiiteissa kytkentäaineen, vaikutusta kappaleen korotetun lämpöti- lan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) ympäristön kestoon PE-HD ja Mater-Bi-komposiiteissa. Olosuhdekaappialtistuksessa altistettiin aina viisi kappaletta saman materiaalin koesauvoja. Kaikki mitattujen punnitustulosten perusteella laskettu- jen veden absorption määrien keskiarvot keskihajontoineen sekä mitatut vetolujuudet, Youngin moduulit sekä murtovenymät keskihajontoineen on taulukoitu liitteeseen 2.

8.1.1 Massan muutos

Kuvassa 30 on esitetty PE-HD-komposiittien massan muutos (%) ajan (h) funktiona.



Kuva 30. PE-HD-komposiittien massan muutos (%) ajan (h) funktiona olosuhdekaapis- sa 60 °C ja 90 % suhteellisen kosteuden ympäristössä eri kuiduilla ja kuitupitoisuuksilla (til-%).

Käytetyt luonnonkuidut ovat sellu ja wollastoniitti eri tilavuusosuuksina komposiitissa. Kytkentäaineen vaikutusta tutkittaessa 15 til-% sellua sisältävään PE-HD + sellu -kom-

posiittiin on lisätty kytkentäaineeksi MAPE:a. Vertailun vuoksi on myös mitattu 15 til-% kuitua sisältävä PE-HD + lasi -komposiitin massan muutos. Puhtaan polyeteenin massan muutos on LUOMA-projektin aiemmissa vastaavissa testeissä ollut 0,175 %.

Oletuksen mukaisesti sellukuidun määrää lisättäessä PE-HD-kappaleessa sen kyky absorboida vettä ympäristöstään kasvaa. Massan muutos kuvaa juuri kappaleeseen absorboidun veden määrää, jolloin kuvasta huomataan, että 25 til-% sellua sisältävän komposiitin veden määrä sekä kasvaa nopeammin kuin vähemmän sellua sisältäneiden komposiittien, että on testauksen päätyttyä suurempi kuin vähemmän sellua sisältäneiden komposiittien. Tässä LUOMA-projektissa on aiemmin saatu vastaavanlaisia tuloksia myös pellavalle.

Aikaisemmin tehtyjen tutkimuksien ja teorian perusteella voitaisiin olettaa, että kytkentäainetta sisältävän PE-HD + sellu -komposiitin veden absorptiokyky olisi pienempi kuin kytkentäainetta sisältämättömän vastaavan kappaleen kuitu/polymeeri -rajapinnan parantuneen adheesion vuoksi, mutta tehtyjen tutkimuksien perusteella näin ei ole. Kytkentäainetta sisältävän PE-HD + sellu -komposiitin veden absorptiokyky vaikuttaisi olevan sama tai jopa hieman suurempi kuin kytkentäainetta sisältämättömän kappaleen. Tämä saattaa johtua esimerkiksi kytkentäaineen tai kuitujen huonosta jakautumisesta komposiitissa sekä prosessoinnissa syntyneistä ylimääräisistä jännityksistä. Tässä tutkimuksessa valmistettujen sellukappaleiden lujitekuidut olivat silmännähdessä huonosti jakautuneet sekä paakkuuntuneet kappaleessa (kuva 31).

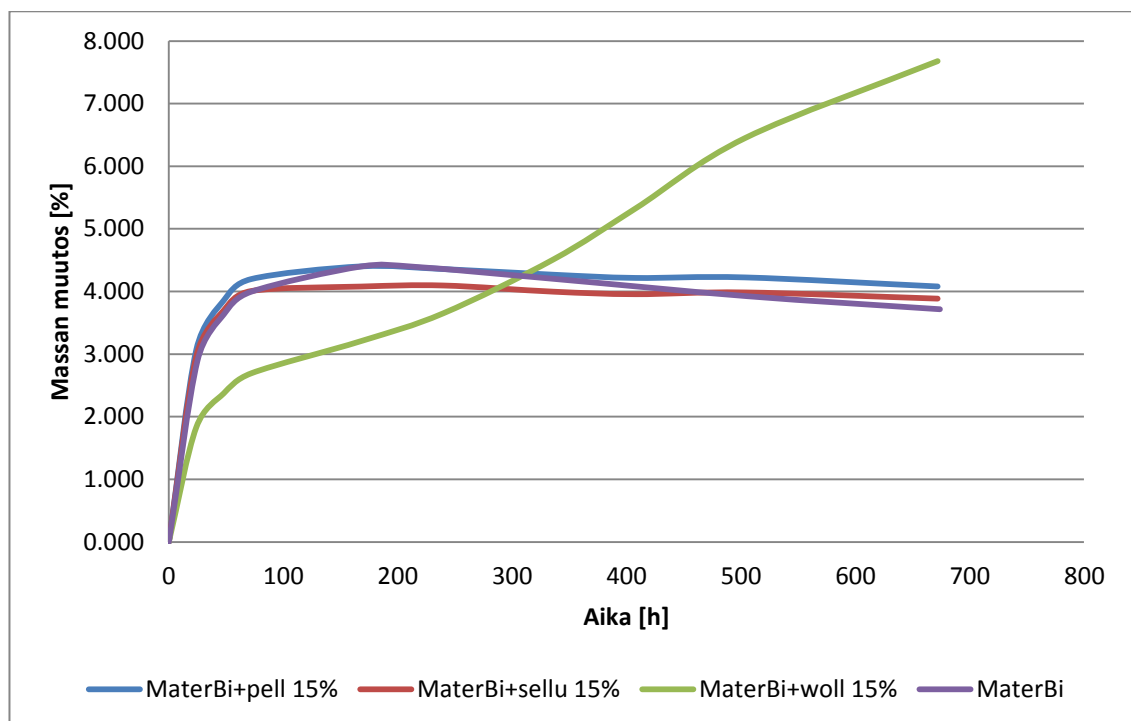


Kuva 31. Vasemmalta 5 til-% sellua, 15 til-% sellua, 15 til-% sellua ja 3 p-% MAPE:a sekä 25 til-% sellua sisältävät PE-HD + sellu -kappaleet. Kappaleissa nähdään valkoisia sellupaakkuja.

Kuten oletettua, lasia sisältävä PE-HD-komposiitti ei ime itseensä juuri vettä pitkässäkään altistuksessa. Tässä tutkimuksessa huomataan wollastoniitin käyttäytyvän

lasin tavoin vesiabsorptiotestissä. Wollastoniittikappaleiden massa ei kasvanut altistuksessa ollenkaan lukuun ottamatta paljon (25 til-%) wollastoniittia sisältänyttä PE-HD-kappaletta, jonka massa kasvoi 28 vuorokauden altistuksessa 0,050 %. Suuri wollastoniitin määrä PE-HD-kappaleessa johtaa wollastoniitin kerääntymiseen agglomeraateiksi, mikä taas johtaa wollastoniitin huonoon kostumiseen matriisiaineksella ja sitä kautta kappaleen kasvaneeseen veden absorptioon.

Kuvassa 31 on esitetty Mater-Bi-komposiittien massan muutos (%) ajan (h) funktiona. Käytetyt luonnonkuidut ovat pellava, sellu ja wollastoniitti. Kuitujen tilavuusosuus on aina 15 til-%. Mater-Bi-näytteiden mittauksissa ongelmana oli, että testijakson lopussa viimeisen 7 vuorokauden aikana lujitetut näytteet olivat osittain tai suurelta osin jääneet kiinni olosuhdekaapin alustaan, joten punnitustulokset eivät viimeisessä testipisteessä ole täysin luotettavat.



Kuva 31. Mater-Bi-komposiittien ja puhtaan Mater-Bi:n massan muutos (%) ajan (h) funktiona korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) olosuhdekaapissa.

Mater-Bi-pohjaisten komposiittien kosteuskäyttäytyminen eroaa PE-HD-pohjaisten komposiittien käyttäytymisestä paljon. Hydrofiilinen Mater-Bi absorboi vettä aluksi hyvinkin nopeasti, mikä nähdään massan jyrkkänä kasvuna lyhyessä ajassa (kuvassa 31 kuvaajan jyrkkänä nousuna alussa). Pellava- ja sellulujitettujen komposiittien vesiabsorptio-ominaisuudet ovat oletetusti hyvin samankaltaiset kuitujen samankaltaisesta rakenteesta johtuen. Pellava- ja sellukuitulujitetut kappaleet vaikuttaisivat absorboivan yhtä nopeasti ja saman verran vettä kuin puhdas Mater-Bi. Näin ollen selluloo-sakuitulujitteella ei ole suurta vaikutusta Mater-Bi:n veden absorptioon olosuhdekaapis-

sa. Pellava- ja sellukuitulujitetut Mater-Bi-kappaleet saavuttavat saturaatiokosteuspitoisuutensa nopeasti noin kolmen vuorokauden altistuksen jälkeen.

Mater-Bi + selluloosakuitu yhdistelmäkappaleen pitäisi teoriassa imeä itseensä vettä enemmän, kuin kappaleen komponentit itsessään imisivät. [19 s.997 – 999] Tämä huomataan yli 400 tunnin altistuksessa, jossa puhdas Mater-Bi alkaa ilmeisesti hajota ja menettää massaansa. Pellava- ja sellukuitulujitetut Mater-Bi-kappaleet sen sijaan säilyttävät kolmessa vuorokaudessa saavuttamansa massan paremmin. Verrattuna pellavakomposiittiin, sellukomposiitin veden absorptiokyvyn voitaisiin sen sellun suuremmasta ligniinistä johtuen (kappale 2.1) olettaa olevan hieman pellavakomposiitin absorptiokykyä pienempi, mikä näyttäisi toteutuvan tässä mittauksessa sellun huonosta jakautumisesta riippumatta. Huomattavaa on, että verrattuna 15 til-% sisältäviin PE-HD-komposiittien absorptioon, Mater-Bi-komposiitit vaikuttaisivat kykenevän absorboimaan jopa neljä kertaa enemmän vettä, vaikka 28 vuorokauden altistusaikana PE-HD-komposiittien ei voidakaan sanoa saavuttaneen saturaatiokosteuspitoisuuttaan.

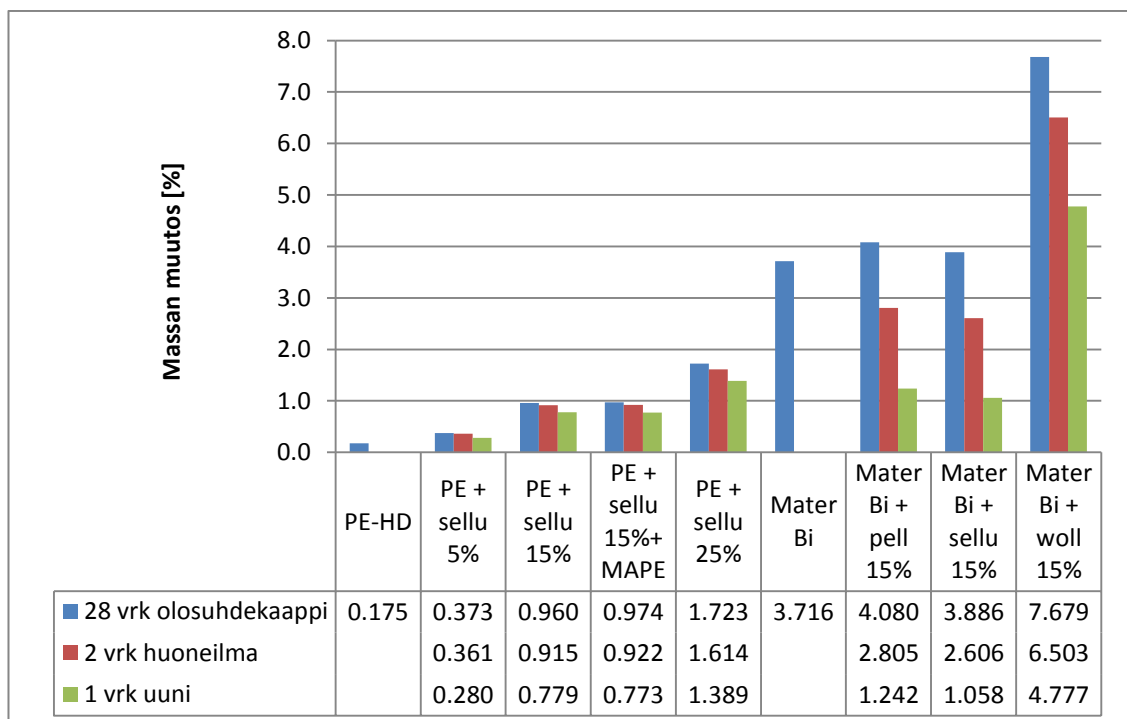
Myös Mater-Bi + wollastoniitti -komposiitti käyttäytyy erikoisesti olosuhdekaappialtistuksessa. Absorptionopeus alussa on lähes pellavaa ja sellua sisältävien komposiittien suuruista. Kolmen vuorokauden altistuksen jälkeen absorptionopeus näyttäisi laskevan, mutta viiden vuorokauden altistuksen jälkeen absorptio yllättäen kiihtyy taas. Testijakson lopussa wollastoniittia sisältävän kappaleen absorboiman veden määrä on lähes kaksi kertaa suurempi verrattuna pellava- ja sellulujitettuihin Mater-Bi-komposiitteihin. Viimeisen testipisteen poikkeavuus voi johtua testikappaleiden osittaisesta kiinnittymisestä olosuhdekaappiin, jolloin massan punnitseminen ei ole enää luotettavaa. PE-HD + wollastoniitti -komposiitin käyttäytyminen huomioiden voidaan lisäksi olettaa, että Mater-Bi + wollastoniitti -komposiittien alun absorptio johtuu Mater-Bi:n absorptiosta. Aikaisemmassa tutkimuksessa on havaittu, että tässäkin työssä käytetyn puhtaan Mater-Bi:n veden absorptio on 2,1 % [28], mikä osaltaan selittää kuvan 31 kuvaajan muotoa. Absorptionopeuden lähtö uudelleen nousuun voi johtua esimerkiksi wollastoniitti-Mater-Bi-rajapinnan rakoilusta Mater-Bi:n imiessä vettä itseensä.

Kuvasta 32 voidaan nähdä käsittelemättömän ja käsitellyn Mater-Bi + wollastoniitti -kappaleen alapinnan erot. Käsitelty kappale on jäänyt hieman kiinni olosuhdekaappin pohjaan, joten sen alapinta on röpelöinen. Lisäksi wollastoniitti näyttäisi vaeltaneen kappaleen pintaan ja muodostaneen käsin erotettavia röpelöitä kappaleen alapinnalle.



Kuva 32. Mater-Bi + wollastoniitti -komposiittikappaleiden (15 til-%) alapinnat vasemmalla osuhtekaappikäsittelyn jälkeen ja oikealla ennen osuhtekaappikäsittelyä.

Olosuhtekaappin ja uunikuivauksen jälkeiset näytteet punnittiin ja tuloksia on verrattu kuvassa 33. Kuvasta puuttuu suurin osa wollastoniittia sisältävistä näytteistä sekä lasikuitua sisältänyt näyte, koska niiden massa muuttui vain hyvin vähän huoneilmakäsittelyn ja kuivauksen johdosta (<0,07 %).



Kuva 33. Komposiittien massan muutos (%) 28 vuorokauden korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) osuhtekaappikäsittelyn, sen jälkeisen 48 tunnin huoneilmakäsittelyn ja sen jälkeisen 24 tunnin uunikuivauksen jälkeen.

Kaikkien näytteiden massan eli oletettavasti kappaleessa olevan veden määrän voidaan todeta laskeneen sekä huoneilman, että kuivausuunin vaikutuksesta. Mater-Bi-kappaleissa massan lasku on huomattavasti suurempaa, mutta ne imivät vettä itseensä myös huomattavasti PE-HD-kappaleita enemmän. Kuivaus ei näistä kappaleista missään johtanut aivan alkuperäisen massan saavuttamiseen.

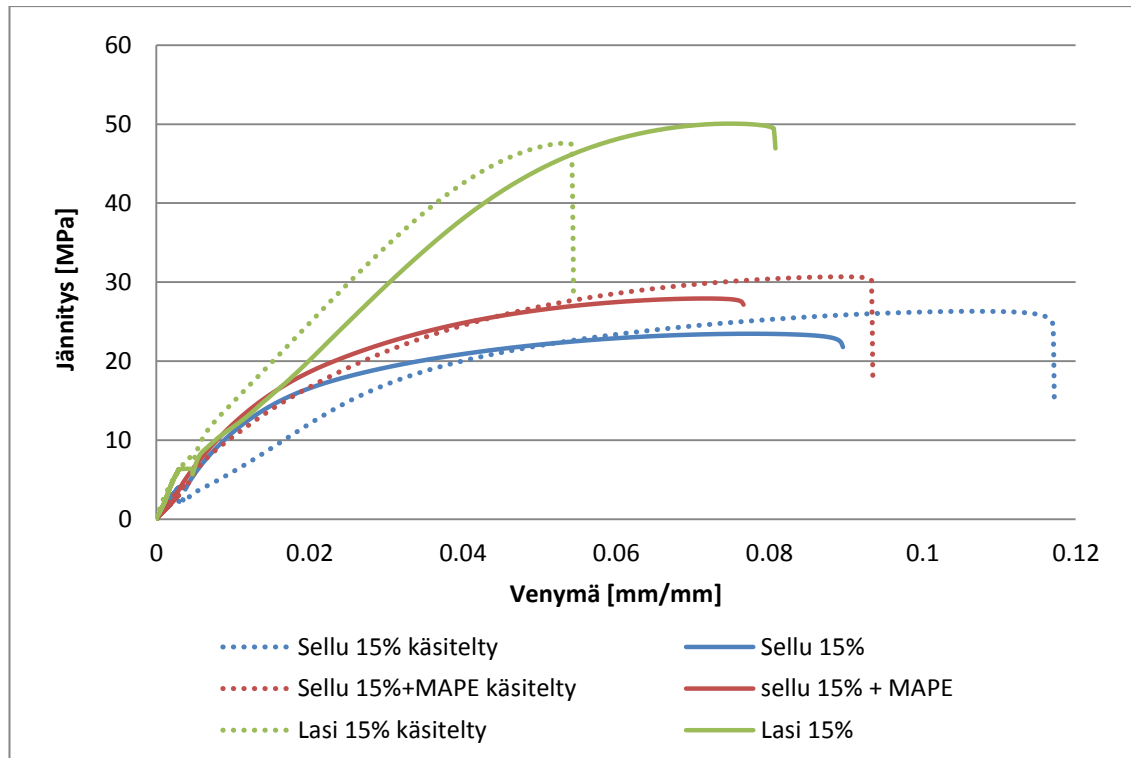
8.1.2 Veto-ominaisuudet

Aikaisemmin LUOMA-projektissa on vertailtu kuitujen määrän ja kytkentäaineen käytön sekä kuitujen orientaation vaikutuksia erilaisten pellavaa, sellua tai wollastoniittia sisältävien PE-HD ja Mater-Bi -kappaleiden veto-ominaisuuksiin. PE-HD + pellava ja Mater-Bi + pellava -komposiiteilla on lisäksi tarkasteltu veden absorptio vaikutuksia taivutuslujuuteen. Kuidun lisäämisen sekä kytkentäaineen käytön on havaittu kasvattavan kappaleen vetolujuutta. Veden absorptio havaittiin teoriaa noudattaen laskevan kappaleen taivutuslujuutta.

Olosuhdekaapissa olleiden kappaleiden vetokokeissa vedettiin neljä rinnakkaisnäytettä. Näille kappaleille tehdyissä vetokokeissa huomattiin käsittelemättömien kappaleiden tavoin, että kappaleen vetolujuus ja Youngin moduuli kasvoivat kuitujen tilavuusosuuden lisääntyessä. Altistettu wollastoniittilujitettu PE-HD-kappale oli altistettu ja sellu- ja lasilujitettuihin kappaleisiin verrattuna selvästi sitkeämpää.

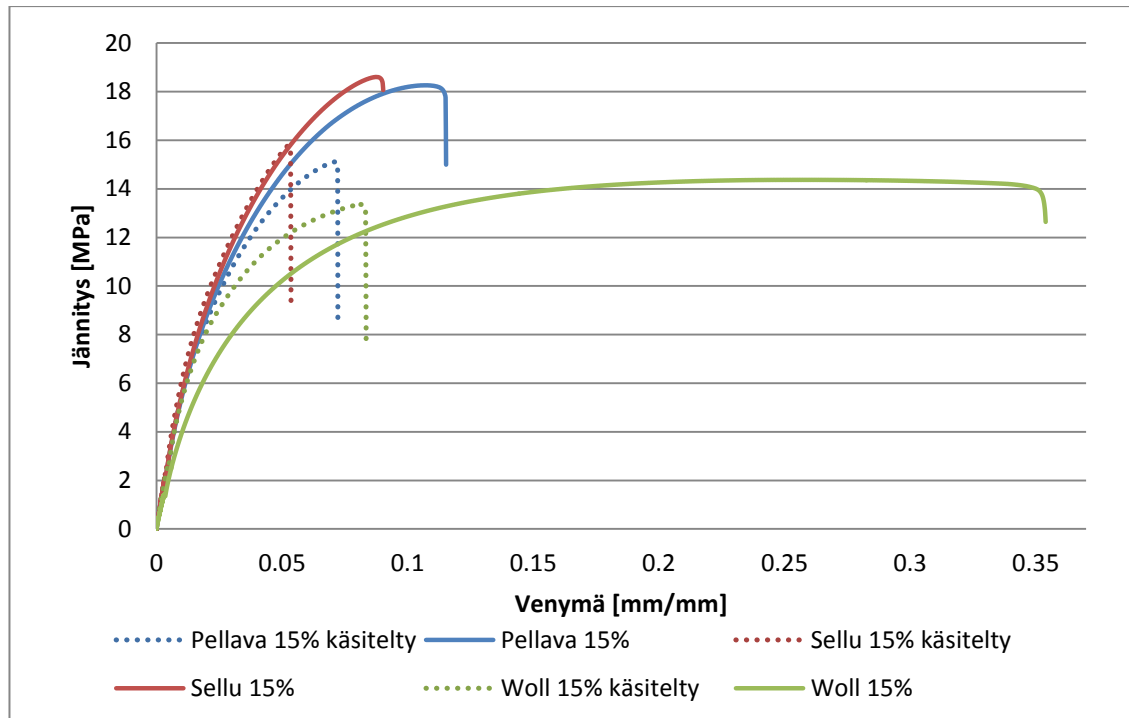
Odotetusti altistettujen komposiittien vetolujuus ja Youngin moduuli siis kasvoivat kuidun määrän kasvaessa. Kuitenkin 25 til-% sellua sisältävän PE-HD-kappaleen vetolujuus on hieman pienempi kuin vähemmän sellua sisältävän kappaleen. Sellun sekoittuminen oli kuitenkin huonoa suurilla tilavuusprosentteilla, mikä saattaa aiheuttaa ylimääräisiä jännityksiä kappaleeseen. Keskenään vertailtaessa vetolujuuden ja Youngin moduulin arvot PE-HD + sellu ja PE-HD + wollastoniitti -komposiiteille ovat melko samansuuruiset siten, että wollastoniitin arvot ovat hieman suurempia. Luonnonkuidusta paras vetolujuus saavutetaan kuitenkin PE-HD + sellu -komposiitille, jossa on 15 til-% sellua ja 3 p-% MAPE-kytkentäainetta. Parhaat vetolujuuden ja kimmomodulin arvot jäävät kuitenkin järjestyksessä 37 % ja 30 % lasikuitulujitetun PE-HD-kappaleen arvoista.

Kuvassa 34 on verrattu käsittelemättömien ja olosuhdekaapissa olleiden eräiden PE-HD-kappaleiden vetokäyttäytymisen eroja. Kuvasta on jätetty wollastoniitin käyttäytyminen pois sen suuren murtovenymän takia. Lasia ja wollastoniittia sisältävien PE-HD-kappaleiden tapauksessa olosuhdekaappialtistus pienentää kappaleiden murtovenymää haurastuttaen niitä. Muuten näiden kappaleiden lujuusominaisuudet vaikuttaisivat kuvien perusteella hyvin samankaltaisilta kuin ennenkin altistusta. Sellua sisältävien PE-HD-kappaleiden murtovenymä taas on olosuhdetestauksen jälkeen kasvanut, mikä saattaa johtua esimerkiksi joissain tutkimuksissa huomatuista vesimolekyylien mahdollisesta plastisoivasta vaikutuksesta komposiittirakenteessa pienillä luonnonkuitupitoisuuksilla (kappale 4.2).



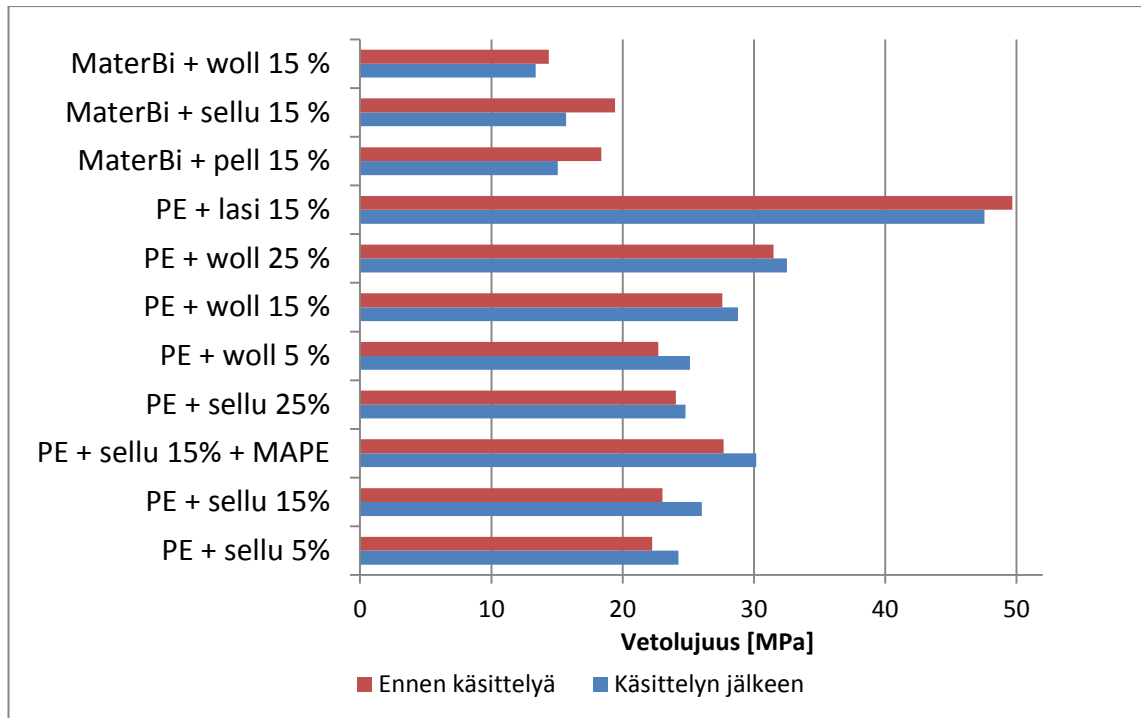
Kuva 34. Eräiden olosuhdekaappikäsiteltyjen (60 °C ja 90 %) ja käsittelemättömien PE-HD + lujite -kappaleiden vetokokeella saadut voima-venymäkäyrät.

Kuvassa 35 on vertailtu käsittelemättömien ja olosuhdekaapissa olleiden 15 til-% kuitua sisältävien Mater-Bi-komposiittien vetokäyttäytymisen eroja. Käsitellyistä Mater-Bi-kappaleista suurin vetolujuus on sellua sisältävällä kappaleella. Wollastoniittia sisältävällä kappaleella taas on suurin Youngin moduuli ja murtovenymä. Wollastoniittia sisältävien kappaleiden murtovenymien on havaittu olevan muita kuituja sisältäviä kappaleita suurempia myös ennen olosuhdealtistusta. Kappaleiden murtovenymien huomataan pienenevän kostean ja korkean lämpötilan ympäristökäsittelyn seurauksena. Muuten veto-ominaisuudet vaikuttaisivat pysyvän hyvin samankaltaisina ja jopa wollastoniitin tapauksessa kasvavan.



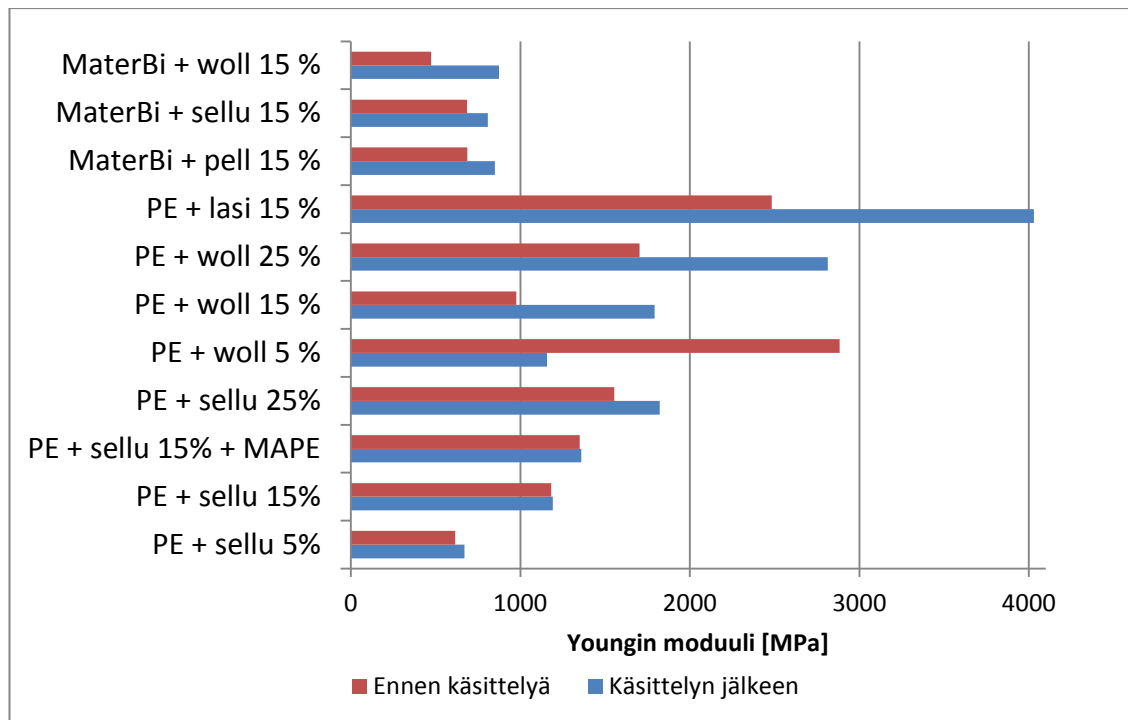
Kuva 35. Mater-Bi-komposiittikappaleiden voima-venymäkäyrät ennen ja jälkeen olosuhdekaappialtistuksen (60 °C ja 90 %) eri kuiduille 15 til-% kuitupitoisuudella.

Kuvissa 36 ja 37 on verrattu olosuhdekaapissa olleiden materiaalien ja käsittelemättömien materiaalien vetolujuuden ja Youngin moduulin muutoksia. Vetolujuus Mater-Bi-kappaleille sekä PE-HD + lasi -kappaleelle pienenee oletetusti olosuhdekaappitestausten ja sitä kautta veden absorption myötä. Pellavaa ja sellua sisältävien Mater-Bi-kappaleiden vetolujuus laskee hieman alle 20 %, ja wollastoniittia sisältävät vain noin 7 %. Muille kappaleille vetolujuus taas näyttäisi kasvavan. Veden imeytyessä luonnonkuituihin sen molekyylit kilpailevat mahdollisista vetysidoksen muodostamispaikoista, jolloin rakenne löystyy kuitujen välisten vuorovaikutusten määrän pienentyessä. Seurauksena kuidun lujuus kasvaa, jolloin pienillä veden absorptiomäärillä luonnonmateriaalilujitetun kappaleen lujuus voi kasvaa. [31] Vetolujuuden kasvu on pientä, korkeimmillaan noin 11,5 %. Käytetyssä 28 vuorokauden altistusajassa PE-HD-kappaleet eivät saavuttaneet saturaatiokosteusprosenttiaan ja ne imivät kosteutta kohdullisen vähän, joten vetolujuuden pieni kasvu on mahdollista.



Kuva 36. Kaikkien olosuhdekaappialtistettujen kappaleiden vetolujuudet ennen ja jälkeen olosuhdekaappikäsitteilyä.

Kappaleiden Youngin moduuli pääsääntöisesti kasvoi käsittelyn jälkeen, osalla kappaleista jopa huomattavasti. Erityisesti wollastoniitin ja lasin moduulin kasvu on suurta, jopa lähes 40 %. Tällainen kappaleen jäykistyminen on wollastoniitin kohdalla odotettua, sillä sen rakennetta rikkovat heikosti sitoutuvat kationit korvautuvat vesisidoksessa vetyioneilla, jolloin muodostuu kovalenttisesti sitoutunut jäykempi rakenne (kappale 2.2). Poikkeuksena 5 til-% wollastoniittia sisältävän PE-HD-kappaleen moduuli laski olosuhdekaappialtistuksen jälkeen. Kuitenkin käsittelemättömän kappaleen moduuli on luonnottoman suuri ja sen mittauskappaleiden voidaankin olettaa sisältäneen epäpuhtauksia.

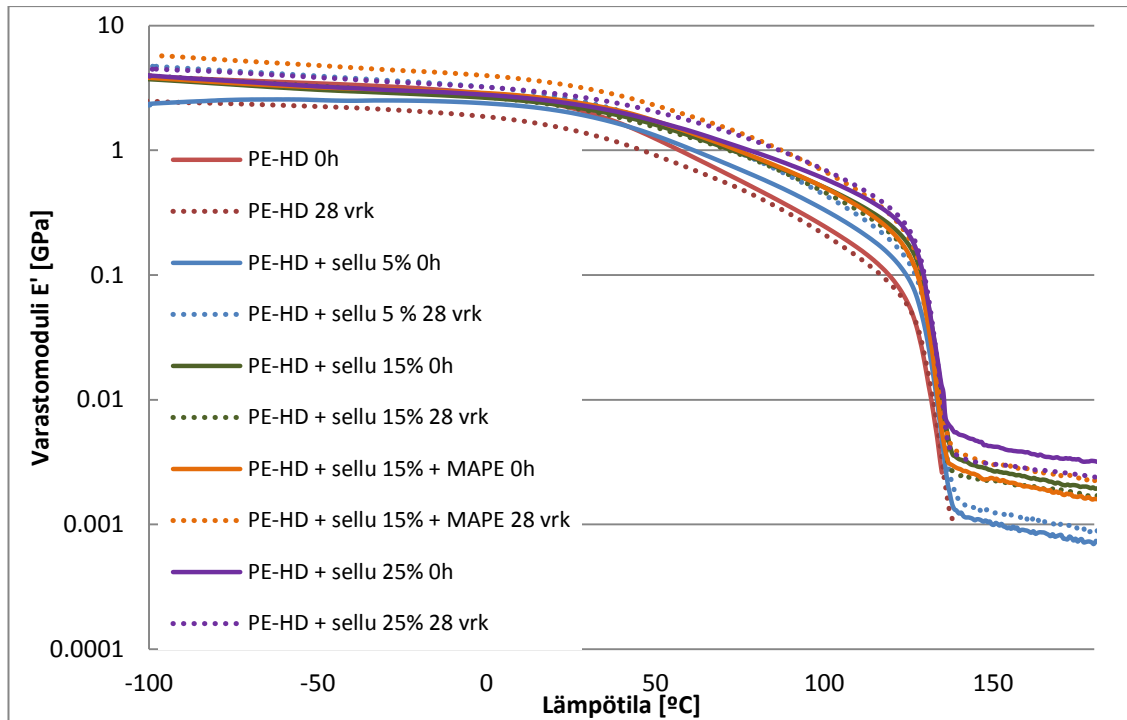


Kuva 37. Kaikkien olosuhdekaappialtistettujen kappaleiden vetolujuudet ennen ja jälkeen olosuhdekaappitestauksen.

Kytkeäaineen ei punnituksissa huomattu juuri estävän veden absorptiota kappaleisiin. Sen vaikutus käsittelemättömän kappaleen veto-ominaisuuksiin niitä parantaa on huomattava, mutta se ei vaikuta suojaavan kappaleita tai niiden veto-ominaisuuksia huomattavasti veden absorptiolta. Kappaleiden muuttuneita mekaanisia ominaisuuksia, erityisesti niiden jäykkyyttä vertailtiin myös DMTA-testien avulla.

8.1.3 DMTA

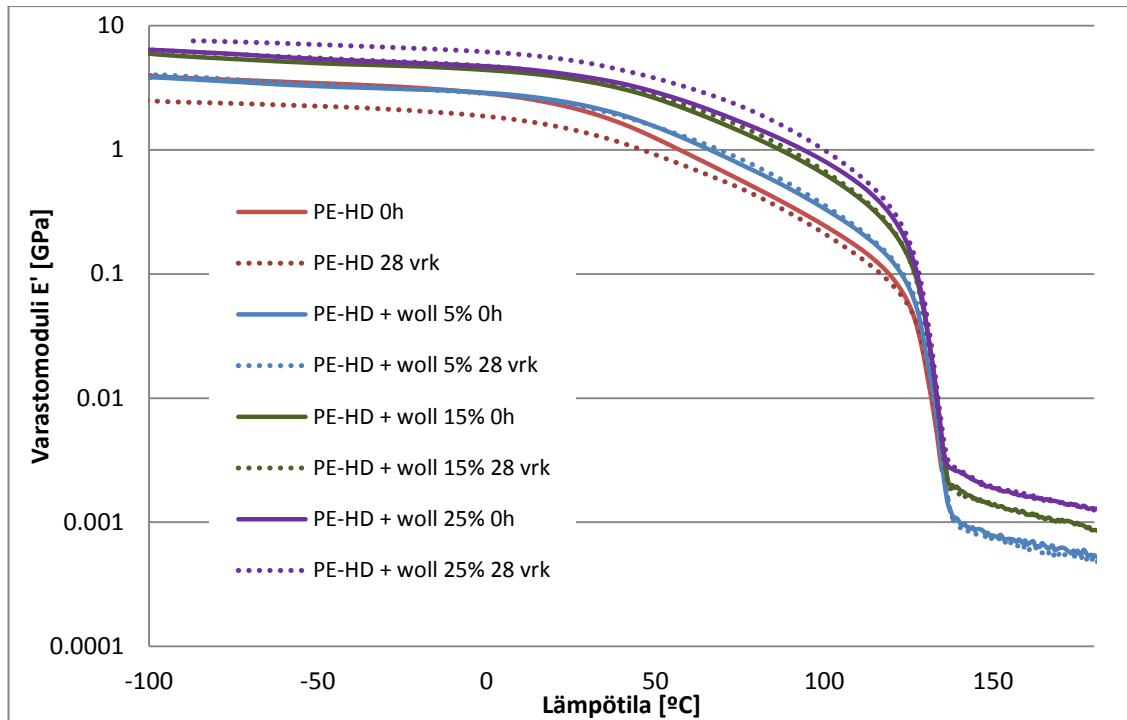
Aikaisemmissa LUOMA-projektin mittauksissa on havaittu puhtaalle PE-HD:lle ja PE-HD + pellava -komposiiteille varastomoduulin E' (GPa) muutoksen lämpötilan ($^{\circ}\text{C}$) funktiona laskevan korotetun lämpötilan (60°C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) ympäristön käsittelyn seurauksena. Varastomoduuli kuvaa kappaleen jäykkyyttä ja sen pieneneminen kertoo myös kappaleen jäykkyyden pienenemisestä. PE-HD + sellu -kappaleille havaittiin lasisiirtymälämpötilaan T_g asti aikaisemmin mitattuihin pellava-komposiitteihin verrattuna päinvastaista käyttäytymistä, jota on kuvattu kuvassa 38. Loogisesti käsittelyn seurauksena kasvaneiden Youngin moduulien ja sitä kautta kasvaneiden jäykkyyksien seurauksena myös käsiteltyjen kappaleiden varastomoduulit ovat PE-HD + sellu -kappaleille suurempia kuin käsittelemättömien kappaleiden varastomoduulit. Lasisiirtymälämpötilaa suuremmissa lämpötiloissa käsittelemättömien 25 til-% ja 15 til-% sellua sisältävien PE-HD-kappaleiden varastomoduuli on pienempi kuin olosuhdekaappikäsiteltyjen vastaavien kappaleiden.



Kuva 38. Käsittelemättömien PE-HD + sellu -komposiittien sekä korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) olosuhdekaappikäsiteltyjen PE-HD + sellu -komposiittien varastomoduuli E' (GPa) lämpötilan (°C) funktiona.

Varastomoduulien muutokset eri lämpötiloissa ovat PE-HD + sellu -komposiiteille hyvin pieniä. Kytentäineen käyttö vaikuttaisi kasvattavan varastomoduulia eli kappaleen jäykkyyttä hieman, mikä on luonnollista ja havaittu jo Youngin moduuleja tarkasteltaessa (kappale 8.1.2).

Kuvan 39 kuvaajista taas huomataan, että loogisesti itseensä kappaleiden punnitsemisen perusteella vettä imemättömien puhtaiden PE-HD-kappaleiden sekä PE-HD + wollastoniitti -kappaleiden varastomoduulin E' muutos lämpötilan funktiona on sama altistetulle sekä altistamattomalle kappaleelle. Toisaalta itseensä hieman (0,05 %) vettä punnitusten perusteella imeneen 25 til-% wollastoniittia sisältäneen PE-HD-kappaleen varastomoduulin muutos kasvoi hieman, mikä viittaa kappaleen jäykistymiseen käsittelyssä. Jäykistyminen havaittiin myös Youngin moduuleja tarkasteltaessa (kappale 8.1.2). Toisaalta myös 15 til-% sisältäneen wollastoniittikappaleen Youngin moduuli kasvoi huomattavasti, mutta DMTA-tuloksissa tällaista muutosta ei näy. Kuidun määrän lisääminen vaikuttaisi myös kasvattavan kappaleen varastomoduulia eri lämpötiloissa ja sitä kautta myös sen jäykkyyttä sellua ja wollastoniittia sisältävillä kappaleilla, mikä onkin jo aiemmin havaittu LUOMA-projektissa sekä tässä työssä (kappale 8.1.2).

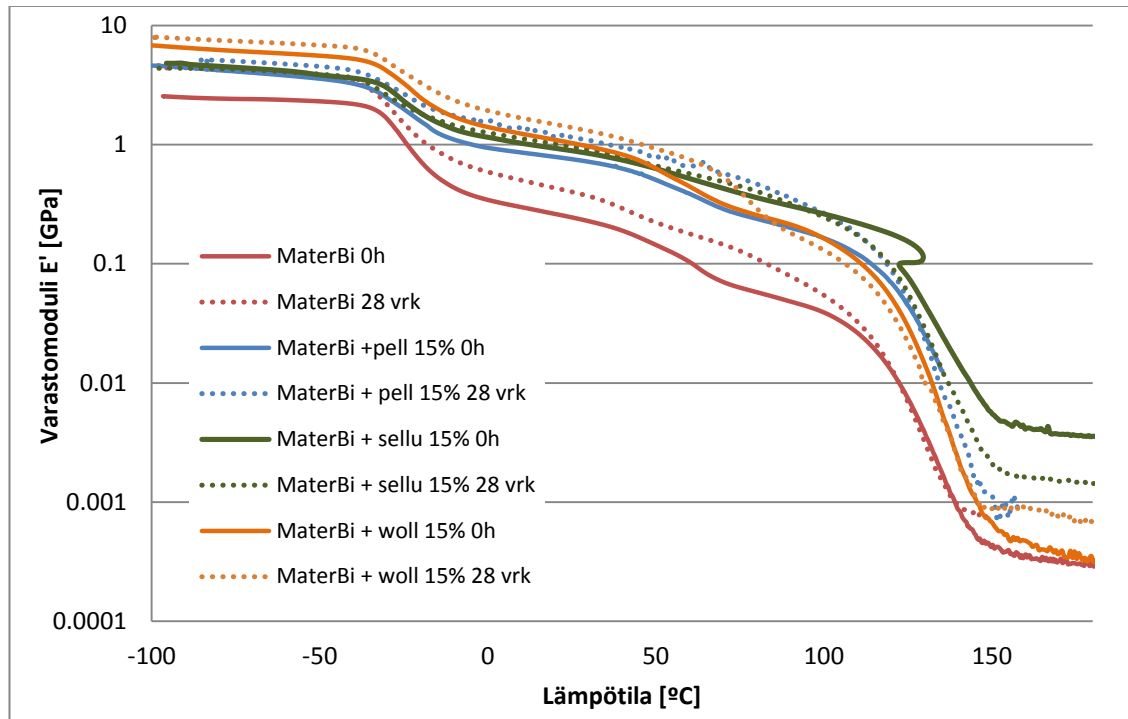


Kuva 39. Käsitlemättömien PE-HD + wollastoniitti -komposiittien sekä korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) olosuhdekaappikäsiteltyjen PE-HD + wollastoniitti -komposiittien varastomoduli E' (GPa) lämpötilan (°C) funktiona.

LUOMA-projektissa puhtaan Mater-Bi:n ja Mater-Bi + pellava -komposiittien varastomodulit ovat aiemmissa tutkimuksissa pysyneet suunnilleen samoina tai kasvaneet olosuhdekaappikäsitelyn seurauksena. Tässä työssä myös 15 til-% pellavaa, sellua ja wollastoniittia sisältäneille Mater-Bi-kappaleille havaittiin varastomodulien E' olevan suurempia olosuhdekaappikäsitellyille kappaleille. Luonnonmateriaaleja 15 til-% sisältävien korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) ympäristölle altistettujen ja altistamattomien Mater-Bi-kappaleiden varastomodulien muutosta lämpötilan funktiona on kuvattu kuvassa 40. Tutkittujen Mater-Bi-kappaleiden jäykistyminen havaittiin myös niiden Youngin moduulien kasvuna olosuhdekaappikäsitelyn seurauksena (kappale 8.1.2).

Mater-Bi-kappaleille tehtyjen DMTA-testien tuloksista voidaan myös kuvasta 40 huomata muutoksia puhtaalle ja käsitlemättömälle Mater-Bi:lle ominaisten kolmen siirtymän paikassa kuituja lisättäessä sekä olosuhdekaappikäsitelyn seurauksena. Luonnonmateriaalin lisääminen vaikuttaisi siirtävän viimeistä hajoamisesta kertovaa siirtymää suuremmille lämpötiloille puhtaan Mater-Bi:n noin 120 °C:sta aina 125 °C:een asti. Puhtaan Mater-Bi:n tapauksessa olosuhdekaappitestaus näyttäisi poistavan keskimmäisen siirtymän noin 60 °C:ssa kokonaan. Myös lujitettujen kappaleiden kohdalla toinen noin 60 °C:ssa tapahtuva siirtymä on selkeästi huomaamattomampi tai kokonaan poistunut korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) ympäristölle altistetuille kappaleille verrattuna altistamattomiin kappaleisiin. Siirtymän poistumi-

nen viittaa Mater-Bi-kappaleissa olosuhdekapissa tapahtuneeseen hajoamiseen ja oletettavasti erityisesti Mater-Bi:n rakenteen uudelleenjärjestäytymiseen. Rakenteen alkava hajoaminen oli nähtävissä erityisesti Mater-Bi + wollastoniitti -kappaleille ulkonäön muutoksina ja kaapin pohjaan tarttumisenä (kuva 32).



Kuva 40. Käsitlemättömien Mater-Bi-pohjaisten komposiittien sekä korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90%) olosuhdekaappikäsiteltyjen Mater-Bi-pohjaisten komposiittien varastomoduuli E' (GPa) lämpötilan (°C) funktiona.

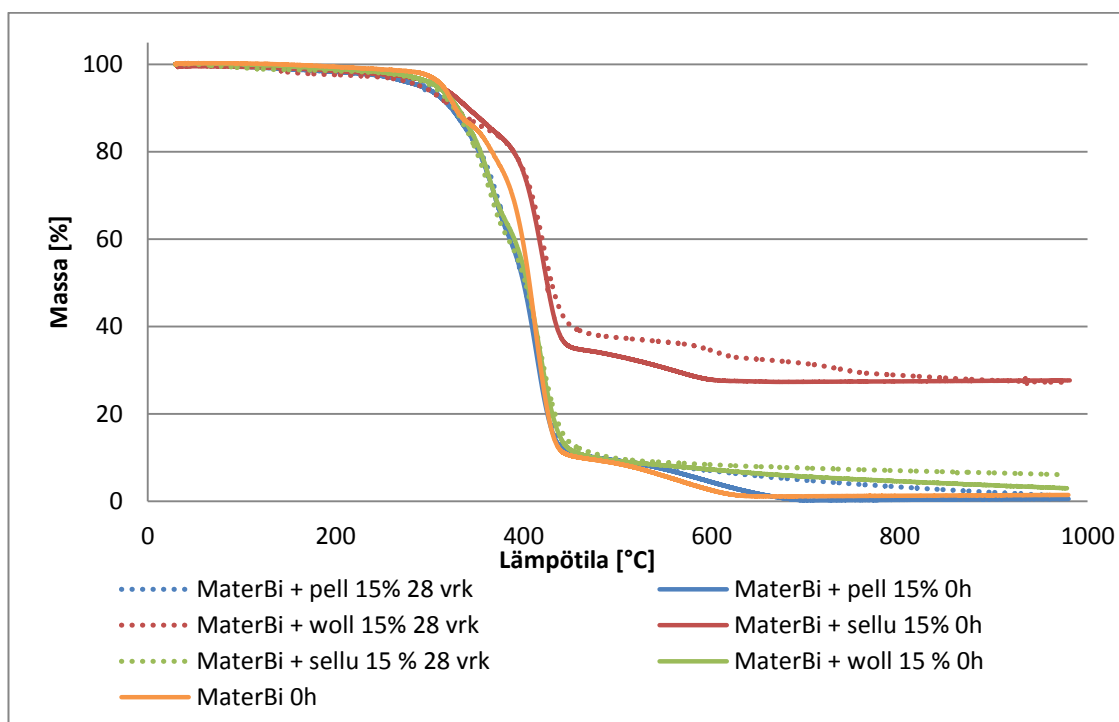
DMTA-mittaukset tehtiin vertailun vuoksi myös käsitlemättömille ja olosuhdekaappikäsitellyille 15 til-% lasikutua sisältävälle PE-HD-kappaleille. Myös näille kappaleille Youngin moduulin selkeä kasvu olosuhdekaappikäsitelyn jälkeen (kappale 8.1.2) näkyi varastomoduulin hienoisena kasvuna.

Kaiken kaikkiaan DMTA testeissä oli huomattavissa vettä itseensä korotetussa lämpötilassa (60 °C) ja korkeassa suhteellisessa kosteudessa (90 %) absorboineiden kappaleiden jäykistymistä, joka nähdään varastomoduulien kasvuna käsittelyn jälkeen. Mater-Bi-pohjaisille kappaleille kuitujen lisäys ja olosuhdekaappialtistus johti lisäksi Mater-Bi:n rakenteen osittaiseen hajoamiseen tai muihin muutoksiin, joiden seurauksena puhtaalle ja käsitlemättömälle Mater-Bi:lle ominaiset siirtymät varastomoduulin kuvaajassa tapahtuivat eri lämpötilassa tai katosivat osittain tai jopa kokonaan.

8.1.4 TGA

Olosuhdekaappialtistetuissa Mater-Bi-kappaleissa tapahtuneita mahdollisia rakenteellisia muutoksia tutkittiin vielä TGA-mittauksella, jossa mitattiin altistamattoman ja altistetun kappaleen massan muutosta lämmityksessä. Tutkimus haluttiin tehdä juuri Mater-

Bi-komposiiteille, sillä erityisesti wollastoniittia 15 til-% sisältäneen komposiitin vedenabsorptiokäyttäytyminen oli erikoista (kuva 31). TGA-käyrät on piirretty 15 til-% pellavaa, sellua tai wollastoniittia sisältäneille Mater-Bi-kappaleille kuvassa 41.



Kuva 41. TGA-mittauksen massan muutos (%) lämpötilavälillä 30 – 995 °C 15 til-% pellavaa, sellua tai wollastoniittia sisältäneille altistamattomille, sekä korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) ympäristössä 28 vuorokautta olleille Mater-Bi-komposiiteille.

Puhtaalle Mater-Bi:lle, Mater-Bi + pellava ja Mater-Bi + sellu -komposiiteille on kuvan 41 kuvaajista erotettavissa kolme hajoamisaskelmaa eli neljä erilaisen hajoamisen aluetta. MaterBi + wollastoniitti -komposiitille taas huomataan neljä askelmaa. Vertailemalla sellukuitukomposiittien ja wollastoniittikomposiitin hajoamiskäyriä huomataan niiden olevan varsin samankaltaiset aina 310 °C:een asti. Lujittamattomaan Mater-Bi:hin verrattuna niiden hajoaminen näyttäisi alkavan hieman aikaisemmin. Lujitetuissa materiaaleissa 310 °C:een hajoaminen on oletettavasti lujitteen hajoamista, jonka jälkeen Mater-Bi:n hajoaminen alkaa noin 310 °C:ssa. Sellu- ja pellavakomposiiteista on 310 °C:ssa hajonnut 5,5 – 6,5 p-%. Puhtaan Mater-Bi:n hajoaminen hidastuu noin 330 °C:ssa ja kiihtyy jälleen noin 360 °C:ssa.

Wollastoniittia sisältävän kappaleen kuvaaja poikkeaa selluloosakuitulujitettujen komposiittien kuvaajista noin 340 °C:ssa. Sellu- ja pellavakuitukomposiittien hajoaminen näyttäisi jatkuvan aina noin 400 °C:een asti, jonka jälkeen kuvaajissa on havaittavissa pieni askelma. Sellu- ja pellavakomposiiteista 400 °C:ssa noin 50 p-% on hajonnut. Viimeinen sellu- ja pellavakomposiittien hajoamisaskelma on noin 450 °C:ssa. Tässä vaiheessa komposiiteista on hajonnut lähes 90 p-%. Teoriassa selluloosakuidulla on

tavallisesti kaksi hajoamisaskelmaa, toinen 300 °C:ssa ja toinen noin 360 °C:ssa, joissa hemiselluloosa ja selluloosa hajoavat. Lisäksi ligniinin on kerrottu hajoavan 200 ja 500 °C:n välillä. [25]

Korotetulle lämpötilalle (60 °C) ja korkealle ympäristön suhteelliselle kosteudelle (90 %) altistettujen sellu- ja pellavakuitulujitettujen Mater-Bi-kappaleiden ja altistamattomien kappaleiden käyttäytymisessä ei juuri näy eroja alle 500 °C:n lämpötiloissa. Noin 550 °C:ssa huomataan kuitenkin altistamattoman pellavalujitetun kappaleen hajoamisen kiihtyvän, kunnes kappale hajoaa lähes täydellisesti (alle 3 p-% alkuperäisestä massasta jäljellä) 625 °C:ssa. Altistetun kappaleen hajoaminen jatkuu kuitenkin tasaisena. Samankaltainen notkahdus TGA-käyrässä huomataan myös puhtaalle, altistamattomalle Mater-Bi:lle. Tämä viittaisi siihen, että altistamattoman pellavakomposiitin pellavakuidut ovat hajonneet aikaisemmin kuin altistetun kappaleen pellavakuidut. Huomattavaa on myös, että altistettujen pellava- ja sellukappaleiden massajäännökset mittauksen lopussa (järjestyksessä 1,2 p-% ja 6,1 p-%) ovat suuremmat kuin altistamattomien kappaleiden (järjestyksessä 0,6 p-% ja 3,0 p-%). Lisäksi sellu vaikuttaisi olevan pellavaa termisesti kestävämpää, koska sellukomposiittien jäännös on selvästi pellavakomposiittien jäännöstä suurempi. Vähemmän selluloosakuidun termistä hajoamista kiihdyttävää ligniiniä sisältävänä tämä onkin oletettua.

Wollastoniittia sisältäneen altistamattoman ja altistetun kappaleen termisen hajoamisen käyrät eroavat kuvassa 41 noin 410 °C:ssa, jolloin pellava- ja sellukomposiittien tavoin altistamaton kappale alkaa hajota nopeammin kuin korotetulle lämpötilalle ja korkealle kosteuspitoisuudelle altistettu kappale. Erityisesti altistamattomalle kappaleelle on nähtävissä 450 °C:ssa alkava Mater-Bi:lle ilmeisen tyypillinen hajoamisaskelma, joka altistetulle kappaleelle ei näy yhtä selvästi. Noin 830 °C:ssa altistamattoman ja altistetun wollastoniittilujitetun Mater-Bi-kappaleen massaosuus asettuu suunnilleen samalle tasolle, noin 27,6 p-%:iin. Koska wollastoniitin sulamispiste on vasta 1540 °C:ssa [48], voidaan olettaa, ettei se hajoa termisesti vielä 995 °C:ssa, jolloin jäännökseksi jäänyt massa on kappaleen alkuperäisesti sisältämä wollastoniitin massa. Wollastoniitin tiheys, $2,9 \text{ g cm}^{-3}$, huomioon ottaen 15 til-% wollastoniittia Mater-Bi-kappaleessa vastaa noin 29,4 p-%. Näin ollen wollastoniitista on joko hajonnut termisesti pieni osa, tai wollastoniittia on alun perinkin ollut kappaleessa hieman alle 15 til-%.

Kaiken kaikkiaan vaikuttaa siis siltä, että kosteutta kerran itseensä imenyt Mater-Bi + luonnonkuitu -komposiitti kuivauksen jälkeenkin on termisesti hieman stabiilimpi kuin altistamaton kappale. Lisäksi kuidun lisääminen Mater-Bi-kappaleeseen vaikuttaisi hieman parantavan sen termistä kestävyyttä.

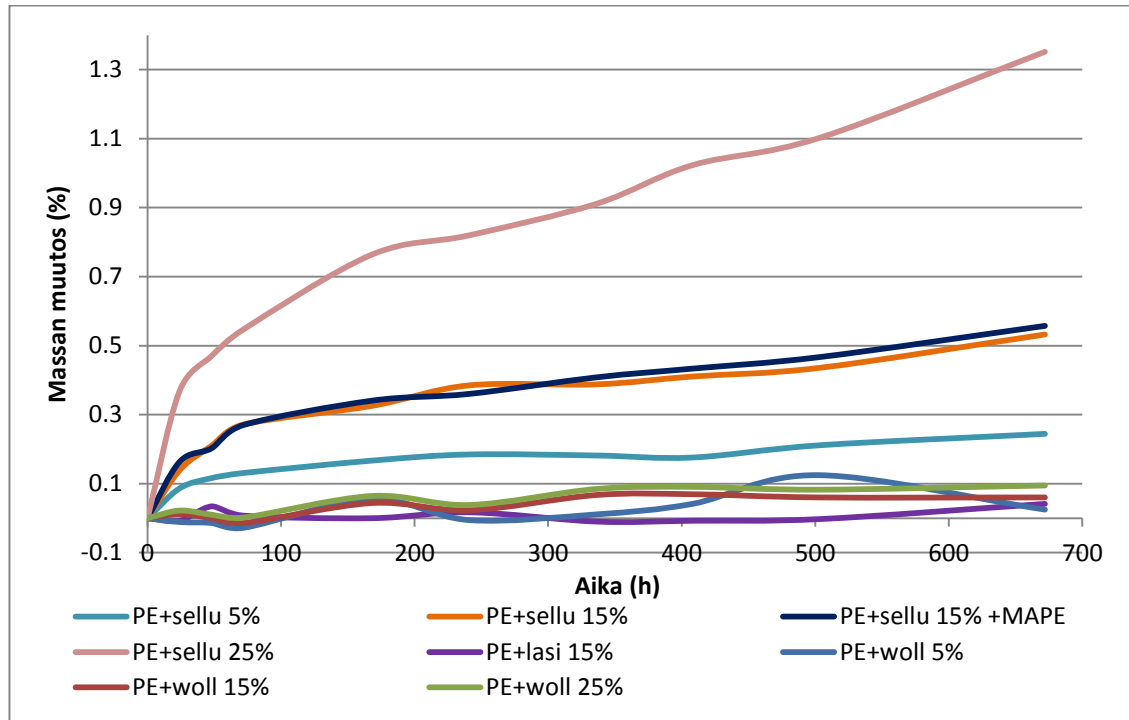
8.2 Vesiupotus

Vesiupotustestissä tutkittiin pellavan, sellun ja wollastoniitin tilavuusosuuden, sekä sellukomposiiteissa kytkentäaineen, vaikutusta upotetun kappaleen veden absorptioon PE-HD ja Mater-Bi-komposiiteissa. Vesiabsorptiotestissä vesiupotukseen laitettiin aina

neljä kappaletta saman materiaalin koesauvoja. Kaikki mitattujen punnitustulosten perusteella laskettujen veden absorption määrien keskiarvot keskihajontoineen, mitatut paksuuden muutokset keskihajontoineen sekä mitatut vetolujuudet, Youngin moduulit ja murtovenymät keskihajontoineen on taulukoitu liitteeseen 3.

8.2.1 Massan muutos

Sellua ja wollastoniittia sisältäneiden polyeteenikappaleiden vedenabsorptiota (%) ajan (h) funktiona 28 vuorokauden vesiupotuksessa on kuvattu kuvassa 42.



Kuva 42. Massan muutos eli veden absorptio (%) sellua ja wollastoniittia sisältäneissä PE-HD-kappaleissa 28 vuorokauden vesiupotuksessa.

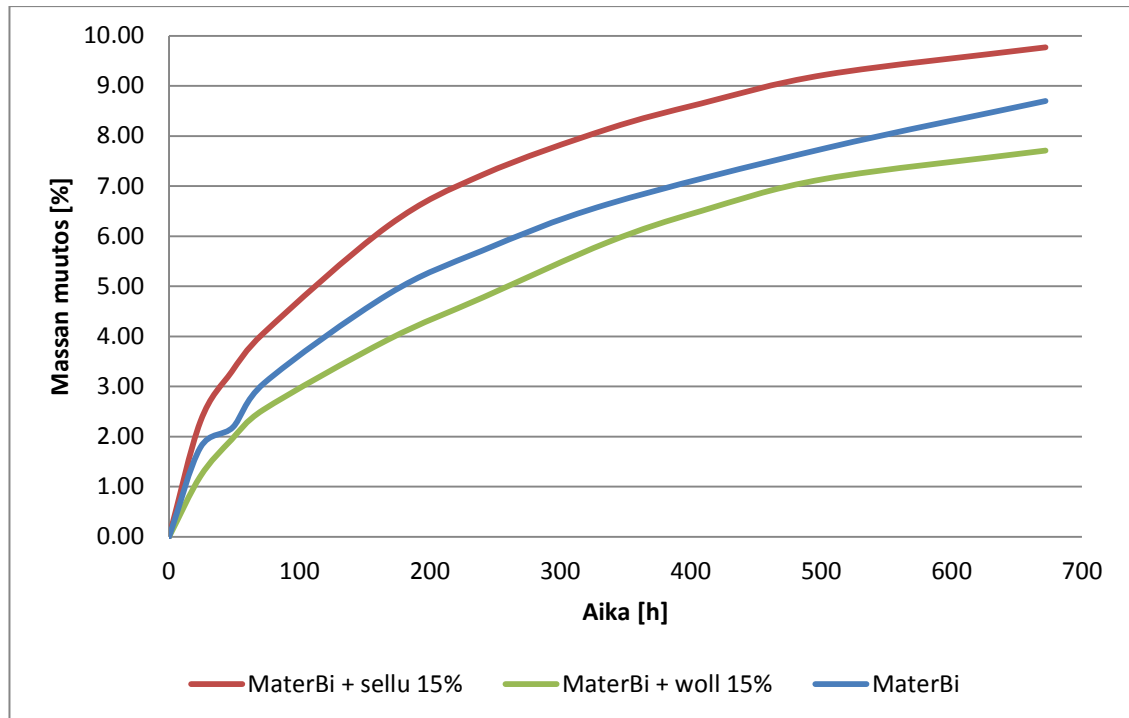
Korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) ympäristön olosuhdekaappikäsittelyn tavoin wollastoniittia sisältävät PE-HD-kappaleet eivät absorboi, tai absorboivat erittäin pienissä määrin (alle 0,1 %) vettä 28 vuorokauden vesiupotuksessa. Vaikuttaa siltä, että 15 til-% lasia ja 5 til-% wollastoniittia sisältäneiden PE-HD-kappaleiden voidaan sanoa olevan vettä itseensä imemättömiä. Toisaalta 15 til-% ja 25 til-% wollastoniittia sisältäneet kappaleet ovat 28 vuorokauden vesiupotuksessa absorboineet järjestyksessä 0,06 % ja 0,095% vettä. Näiden kappaleiden absorptio oli korotetun lämpötilan ja korkean suhteellisen kosteuden olosuhdekaapissa pienempää. Olosuhdekaapissa 15 til-% wollastoniittia sisältänyt PE-HD kappale ei absorboinut vettä ollenkaan ja 25 til-% wollastoniittia sisältänyt kappalekin absorboi ainoastaan 0,050 %. PE-HD + wollastoniitti -kappaleen veden absorption selittää suurilla täyteainepitoisuuksilla muodostuvat epäjatkuvuuskohdat, kuten wollastoniittikerääntymät, joiden kastuminen

matriisiaineksella on epätäydellistä. Epätäydellinen kastuminen johtaa pieniin rakosiin ja aukkoihin rakenteessa. Vesi pääsee kerääntymään tällaisiin rakosiin.

Kuten korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) olosuhdekaappialtistetuissakin kappaleissa, PE-HD-pohjaisissa testikappaleissa sellukuidun määrän lisääminen nostaa kappaleen veden absorptiota. Suuremmalla kuitupitoisuudella sekä komposiitin absorptio nopeus, että sen saturaatiokosteuspitoisuus näyttäsivät nousevan. 28 vuorokauden vesiupotuksessa 25 til-% sellua sisältäneen kappaleen veden absorptioksi on saatu 1,35 %, kun olosuhdekaapissa veden absorptio oli samalle kappaleelle samassa altistusajassa 1,72 %. Myös muiden PE-HD + sellu -kappaleiden absorptio olosuhdekaapissa oli suurempaa kuin vesiupotustestissä. Korotetun lämpötilan (60 °C) voidaan siis olettaa kiihdyttäneen veden absorptiota PE-HD + sellu -kappaleissa huomattavasti, vaikka näytekappaleet eivät olleet vesiupotuksessa. Toisaalta PE-HD + sellu -kappaleet eivät saavuttaneet saturaatiopistettään 28 vuorokauden vesiupotuksessa, joten emme tiedä, miten korotettu lämpötila vaikuttaa siihen kokonaismäärään, jonka kappale kokonaisuudessaan imee vettä. Lasia 15 til-% sisältänyt PE-HD-kappale ei olostusten mukaisesti absorboi vettä juuri lainkaan.

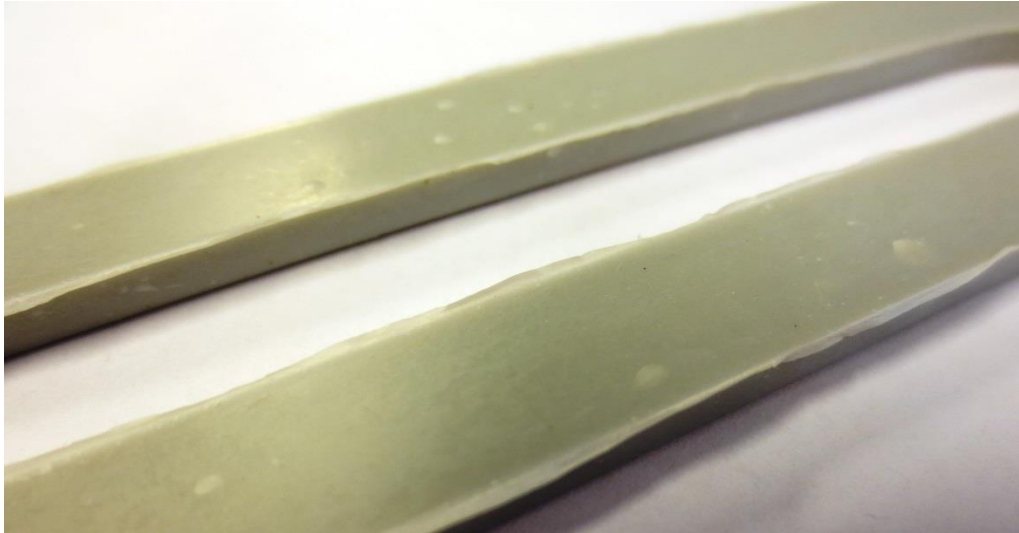
Olosuhdekaappitestauksessa huomattu kytkentäaine MAPE:n vaikutuksettomuus veden absorptioon toistuu myös vesiupotuksessa. Pitkillä upotusajoilla (yli 300 tuntia) kytkentäainetta sisältäneen kappaleen veden absorptio vaikuttaisi jopa olevan suurempi, kuin kytkentäainetta sisältämättömän kappaleen. Kuten olosuhdekaappitestauksen tuloksia analysoitaessa on todettu, sellukuidut kappaleissa olivat kuitenkin huonosti jaakautuneet ja paakkuuntuneet kappaleissa, jolloin kytkentäaine ei ole oletettavasti päässyt vaikuttamaan toivotulla tavalla. Myös aikaisemmin LUOMA-projektissa tehdyissä vesiabsorptiokokeissa PE-HD + pellava -komposiiteille on huomattu, että MAPE ei ole juuri vaikuttanut veden absorption määrään. MAPE kuitenkin kaikissa LUOMA-projektin testeissä vaikuttaa kasvattavasti kappaleiden vetolujuuteen ja Youngin moduuliin. Näin voitaneen siis päätellä, että 3 p-%:n lisäys kytkentäaine MAPE:a ei suojaa pellava- tai sellukuitulujitettuja PE-HD-komposiitteja kosteudelta.

Odotusten mukaisesti vesiupotuksessa 28 vuorokautta olleet luonnonmateriaalia sisältäneet Mater-Bi-kappaleet imivät vettä itseensä selvästi PE-HD + luonnonmateriaali -kappaleita enemmän, jopa lähes 10 %. Mater-Bi-kappaleiden veden absorptiota vesiupotuksessa on havainnollistettu kuvassa 43.



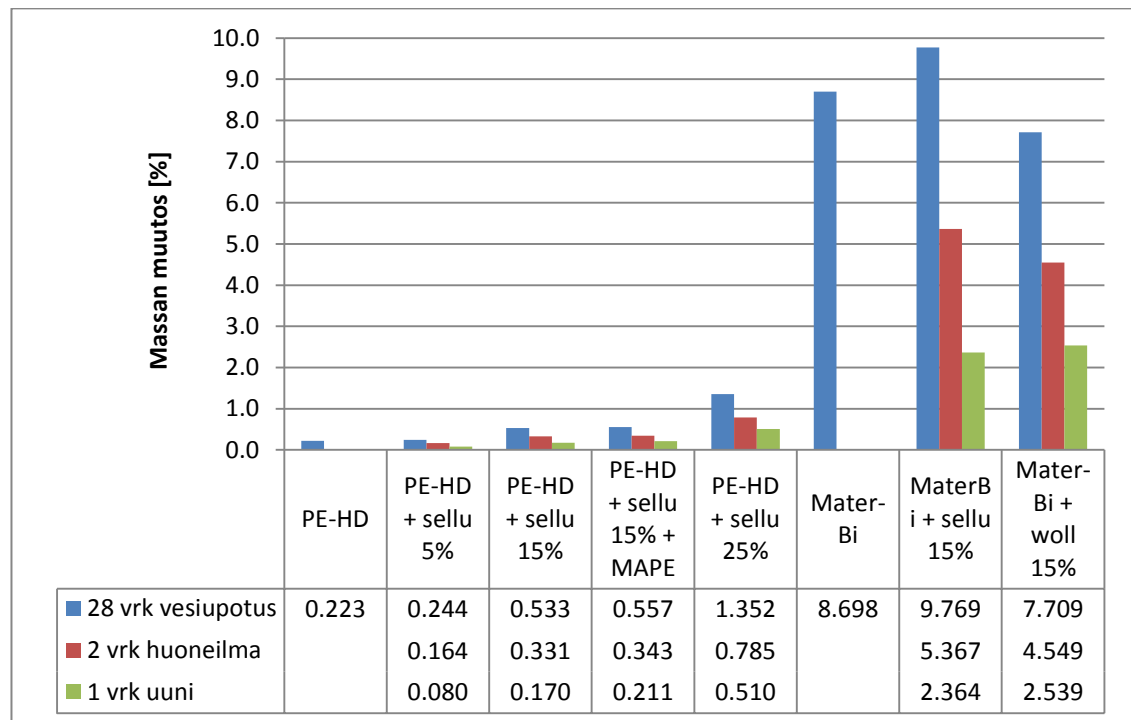
Kuva 43. Massan muutos eli veden absorptio (%) sellua ja wollastoniittia 15 til-% sisältäneille Mater-Bi-kappaleille sekä puhtaalle Mater-Bi:lle 28 vuorokauden vesiupotuksessa.

Verrattuna korotetun lämpötilan ja korkean suhteellisen kosteuden olosuhde-kaappikäsittelyyn Mater-Bi-kappaleet vaikuttaisivat absorboivan selvästi enemmän vettä vesiupotuksessa. Esimerkiksi sellua sisältävälle kappaleelle ero on jopa 58 %. Lisäksi lujittamattoman ja lujitettujen kappaleiden absorptioissa huomataan selkeitä eroja. Puhdasta Mater-Bi:n veden absorptio 28 vuorokaudessa on 8,7 %. Wollastoniitin lisääminen kappaleeseen laskee sen veden absorptiota 11,5 %, jolloin absorptio on 7,7 %. Sellukuidun lisääminen taas kasvattaa veden absorptiota suunnilleen saman verran 9,8 %:iin. Näin ollen veden absorption nopeudet eri kappaleilla ovat erilaiset. Näin lyhyellä 28 vuorokauden altistusajalla ei nähdä kuitenkaan sitä, päättyykö eri kappaleiden kokonaisabsorptio eli saturaatiokosteuspitoisuus lopulta samaan absorption arvoon. Mater-Bi + wollastoniitti -kappaleisiin tuli upotuksen alkuvaiheessa mustia jälkiä kappaleen sisäosiin, jotka kuitenkin upotustestin edetessä poistuivat kappaleesta. Testin päätyttyä kappaleen pintaan oli muodostunut kuplamaisia vesitaskuja (kuva 44).



Kuva 44. Mater-Bi + wollastoniitti -kappaleiden alapinnalla näkyy 28 vuorokauden vesiupotuksen jälkeen pieniä kuplamaisia muotoja. Kuva otettu uunikuivauksen jälkeen, jonka seurauksena taskut ovat pienentyneet.

Kuvassa 45 on esitetty vesiupotuksessa olleille kappaleille massan muutos 28 vuorokauden upotuksen, sen jälkeisen 48 tunnin huoneilmakäsittelyn ja sen jälkeisen 24 tunnin 50 °C kuivausuunikuivauksen vesiupotuksessa olleille kappaleille. Kuvasta on jätetty pois PE-HD + lasi ja PE-HD + wollastoniitti -komposiitit, sillä niiden veden absorptio oli varsin pientä (<0.1 %).



Kuva 45. PE-HD ja Mater-Bi + lujite -komposiittien massan muutos (%) 28 vuorokauden vesiupotuksen, sen jälkeisen 48 tunnin huoneilmakäsittelyn ja sen jälkeisen 24 tunnin uunikuivauksen jälkeen.

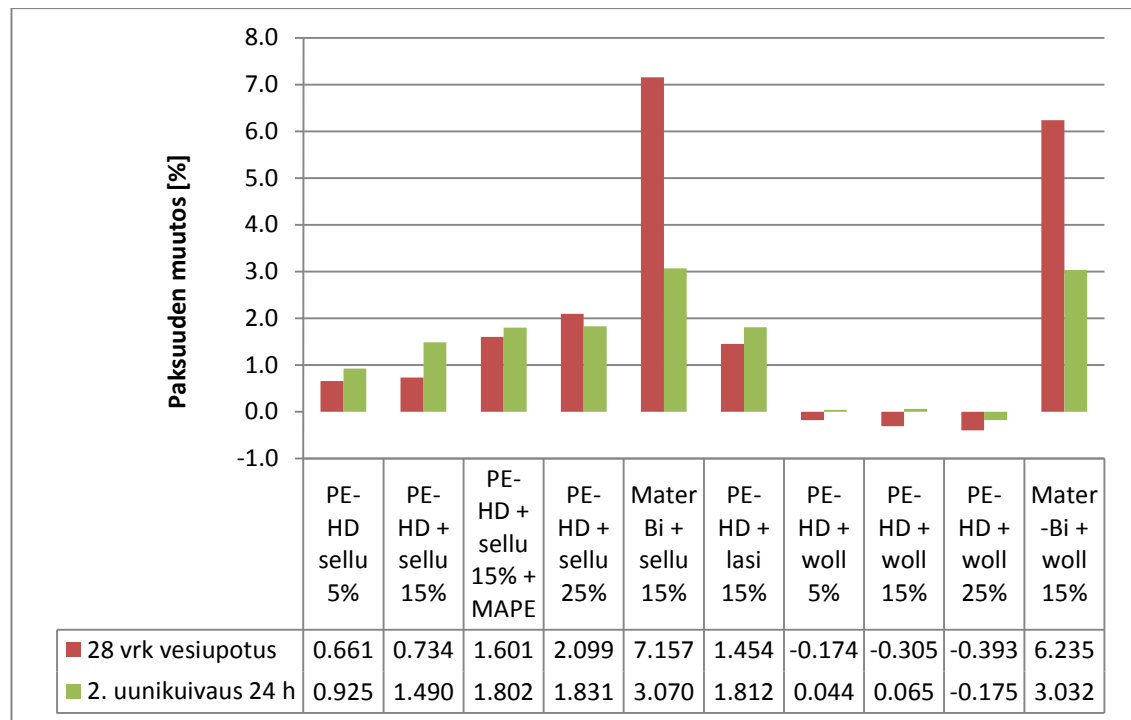
Huomataan, että oletusten mukaisesti Mater-Bi-yhdisteiden veden absorptio oli huomattavasti PE-HD-kappaleiden absorptiota suurempaa. Sellun lisääminen komposiittiin kasvattaa sen veden absorptiota, kun taas wollastoniitin lisääminen laskee sitä. Lopputuloksena kuivauksen jälkeen sellua ja wollastoniittia 15 til-% sisältäneet Mater-Bi-kappaleet sisälsivät edelleen yli 2 p-% vettä alkuperäiseen tilaansa verrattuna. PE-HD-pohjaisista kappaleista eniten sellua sisältänyt kappale oletusten mukaisesti imi itseensä eniten vettä vesiupotuksessa. Huoneilmakäsittelyn ja uunikuivauksen jälkeen PE-HD-pohjaisten komposiittien massa palasi lähelle alkuperäistään. Mikään itseensä vettä imeneistä testikappaleista ei tämän kuivauksen jälkeen kuitenkaan saavuttanut aivan alkuperäistä massaansa.

8.2.2 Paksuuden muutos

Vesiupotetuille kappaleille mitattiin keskimääräinen paksuus työntömitalla kolmesta eri kohdasta kappaletta ennen uunikuivausta, 24 tunnin 50 °C:een uunikuivauksen jälkeen, 28 vuorokauden vesiupotuksen jälkeen sekä upotuksen jälkeisen 48 tunnin huoneilmas-
sa olon ja 24 tunnin 50 °C:een uunikuivauksen jälkeen. Paksuuden kolme mittausta kohtaa merkittiin kappaleeseen, jolloin paksuus mitattiin aina samoista kohdista. Alkuperäisen kappaleen keskimääräinen minimipaksuus ennen uunikuivausta oli 3,725 mm. Keskimääräinen maksimipaksuus taas oli 3,903 mm. Keskimääräinen paksuus oli 3,788 mm.

Kuvassa 46 on havainnollistettu vesiupotustesteissä mitattujen kappaleiden paksuuden muutoksia 28 vuorokauden vesiupotuksen sekä tämän jälkeisen 24 tunnin 50 °C uunikuivauksen jälkeen. Itseensä vettä vesiupotuksessa absorboineiden PE-HD- ja Mater-Bi-kappaleiden paksuus kasvoi 28 vuorokauden vesiupotuksessa. Mater-Bi-kappaleiden paksuus kasvoi huomattavasti enemmän, jopa noin 7,2 %. Keskimääräisessä paksuudeltaan 3,788 mm olevassa kappaleessa Mater-Bi + sellu -kappaleen paksuuden muutos 28 vuorokauden vesiupotuksessa olisi siis noin 0,27 mm.

PE-HD + lujite -kappaleista paksuudeltaan eniten kasvoi oletetusti itseensä eniten vettä absorboinut 25 til-% sellua sisältänyt kappale. Mater-Bi + sellu -komposiittiin verrattuna kasvu oli kuitenkin pientä, ainoastaan noin 2,1 %. Keskimääräisessä paksuudeltaan 3,788 mm olevassa kappaleessa paksuuden muutos 28 vuorokauden vesiupotuksessa olisi siis noin 0,08 mm. Hieman erikoista on, että myös PE-HD + lasi -komposiitin paksuus kasvoi vesiupotuksessa vaikka punnitustesteissä se ei vaikuttanut absorboineen vettä. PE-HD + wollastoniitti -kappaleet sen sijaan käyttäytyivät oletuksen mukaisesti eikä niiden paksuus upotuksessa juuri muuttunut.



Kuva 46. PE-HD ja Mater-Bi + lujite -komposiittien paksuuden muutos (%) 28 vuorokauden vesiupotuksen sekä sen jälkeisen 48 tunnin huoneilmakäsittelyn ja 24 tunnin uunikuivauksen jälkeen.

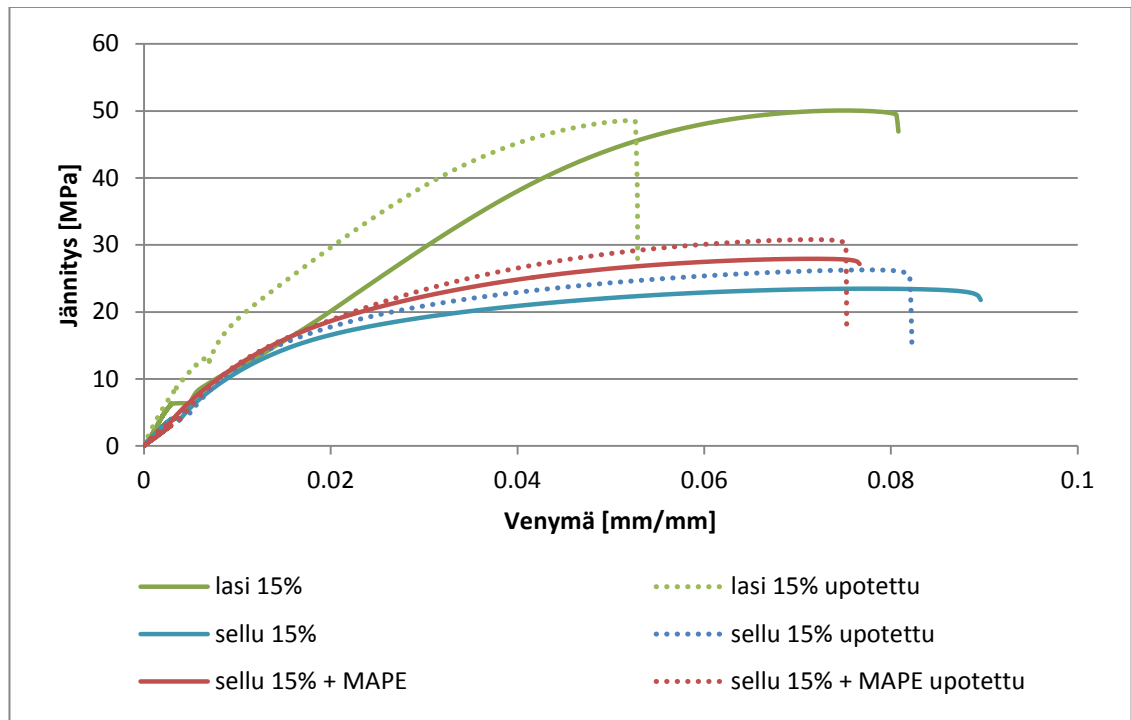
Uunikuivauksen jälkeen Mater-Bi-kappaleiden paksuus laski. Vain hieman vettä itseensä imeneiden PE-HD-kappaleiden paksuus sitä vastoin kasvoi uunikuivauksen seurauksena. Tämän voidaan olettaa johtuvan esimerkiksi PE-HD:n lämpölaajenemisesta 50 °C:ssa uunissa. Eniten PE-HD-kappaleista vettä itseensä imeneen 25 til-% sellua sisältäneen testikappaleen paksuus laski uunikuivauksessa oletettavasti johtuen veden poistumisesta rakenteesta. Vettä itseensä imeneiden kappaleiden paksuus ei uunikuivauksenkaan jälkeen palannut kovin lähelle alkuperäistä paksuuttaan.

8.2.3 Veto-ominaisuudet

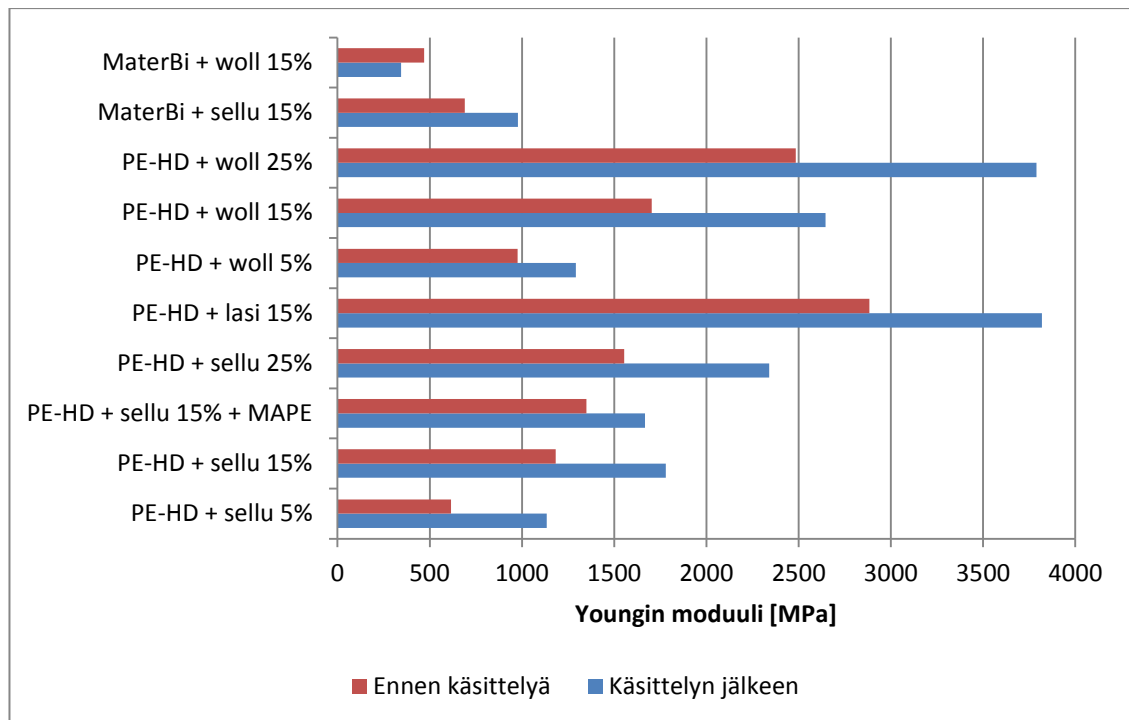
Olosuhdekaapissa olleiden Mater-Bi-kappaleista suurin vetolujuus saatiin sellua sisältävälle kappaleelle (kpl 8.1.2). Wollastoniittia sisältävällä kappaleella taas oli suurin Youngin moduuli ja murtovenymä. Wollastoniittia sisältävien kappaleiden murtovenymien on havaittu olevan muita kuituja sisältäviä kappaleita suurempia myös ennen olosuhdealtistusta. Kappaleiden murtovenymien huomattiin pienenevän kostean ja korkean lämpötilan ympäristökäsittelyn seurauksena. Muuten veto-ominaisuudet pysyivät hyvin samankaltaisina ja jopa wollastoniitin tapauksessa kasvoivat.

Vesiupotuksessa olleille kappaleille tehtiin vetokokeet aina kolmelle rinnakkaisnäytteelle. Tehdyissä vetokokeissa havaittiin olosuhdekaapissa korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa kosteudessa olleiden kappaleiden kaltaisia veto-ominaisuuksien muutoksia. Lujitetta sisältäneet PE-HD ja Mater-Bi-kappaleet pääsääntöisesti lujittuivat, jäykistyivät ja haurastuivat 28 vuorokauden upotuksessa. Kui-

tenkin vesiupotetuille 5 til-% sellua sisältäneelle PE-HD-kappaleelle sekä 15 til-% wollastoniittia sisältäneelle Mater-Bi-kappaleelle huomattiin murtovenymän selkeää kasvua vesiupotuksessa. PE-HD-kappaleessa tämä saattaa johtua esimerkiksi vesimolekyylien mahdollisesta plastisoivasta vaikutuksesta komposiittirakenteessa pienillä luonnonkuitupitoisuuksilla (kappale 4.2). Mater-Bi + wollastoniitti -kappaleen käyttäytyminen vesiupotuksessa oli varsin erikoista ja kappale värjäytyi aluksi osittain tummaksi, mutta 28 vuorokauden upotuksen jälkeen värjäymät olivat kadonneet. PE-HD + lujitemateriaali -kappaleiden vetokäyttäytymisen muutosta 15 til-% lujiteosuudella on kuvattu kuvassa 47. Kappaleiden Youngin moduuleja ennen ja jälkeen vesiupotuksen on vertailtu kuvassa 48.



Kuva 47. Eräiden vesiupotuksessa 28 vuorokautta olleiden ja käsittelemättömien PE-HD + lujite -kappaleiden vetokokeella saadut voima-venymäkäyrät.



Kuva 48. Altistamattomien kappaleiden sekä huoneenlämpöisessä vedessä 28 vuorokautta olleiden kappaleiden Youngin moduulit (MPa).

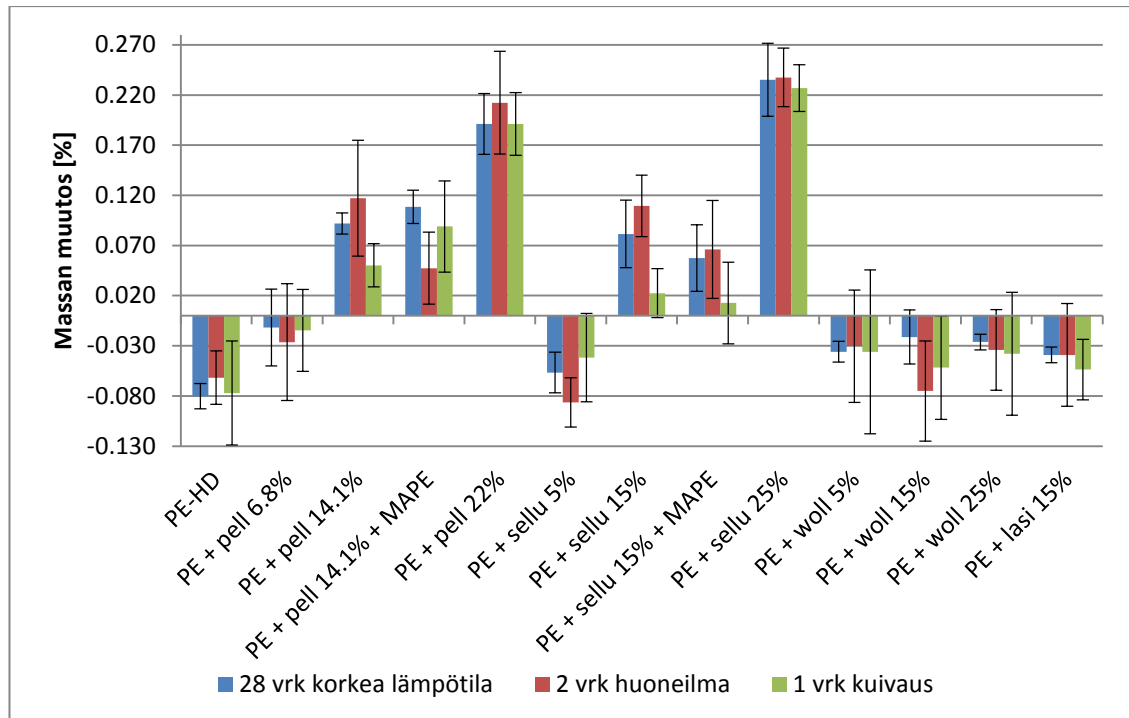
Kappaleiden vetolujuudet pysyivät suunnilleen samoina tai pääsääntöisesti kasvoivat hieman 28 vuorokauden vesiupotuksen seurauksena. Kuvassa 48 kuvatuissa Youngin moduuleissa muutokset olivat suurempia ja pääsääntöisesti nähdään kappaleiden jäykistyneen selvästi. Wollastoniittia 15 % sisältäneen PE-HD-kappaleen Youngin moduuli kasvoi upotuksen seurauksena jopa 34 %.

8.3 Korotettu lämpötila

8.3.1 Korkean lämpötilan altistus

Korotetun lämpötilan testissä tutkittiin pellavan, sellun ja wollastoniitin tilavuusosuuden, sekä pellava- ja sellukomposiiteissa kytkentäaineen, vaikutusta kappaleen korotetun lämpötilan (80 °C) kestoon 50 % suhteellisessa ilmankosteudessa PE-HD-komposiiteissa. Korotetun lämpötilan testissä altistettiin aina neljä kappaletta saman materiaalin koesauvoja. Kaikki mitattujen punnitustulosten perusteella laskettujen veden absorption määrien keskiarvot keskihajontoineen sekä mitatut vetolujuudet, Youngin moduulit ja murtovenymät keskihajontoineen on taulukoitu liitteeseen 4.

Kuvassa 49 on esitetty korotetulle 80 °C:n lämpötilalle ja lähelle keskimääräistä huoneilmaa eli 50 % suhteelliselle kosteudelle altistettujen PE-HD-pohjaisten komposiittien massan muutos 28 vuorokauden altistuksen, sen jälkeisen 48 tunnin huoneilma-altistuksen sekä 24 tunnin 50 °C:n uunikuivauksen jälkeen.



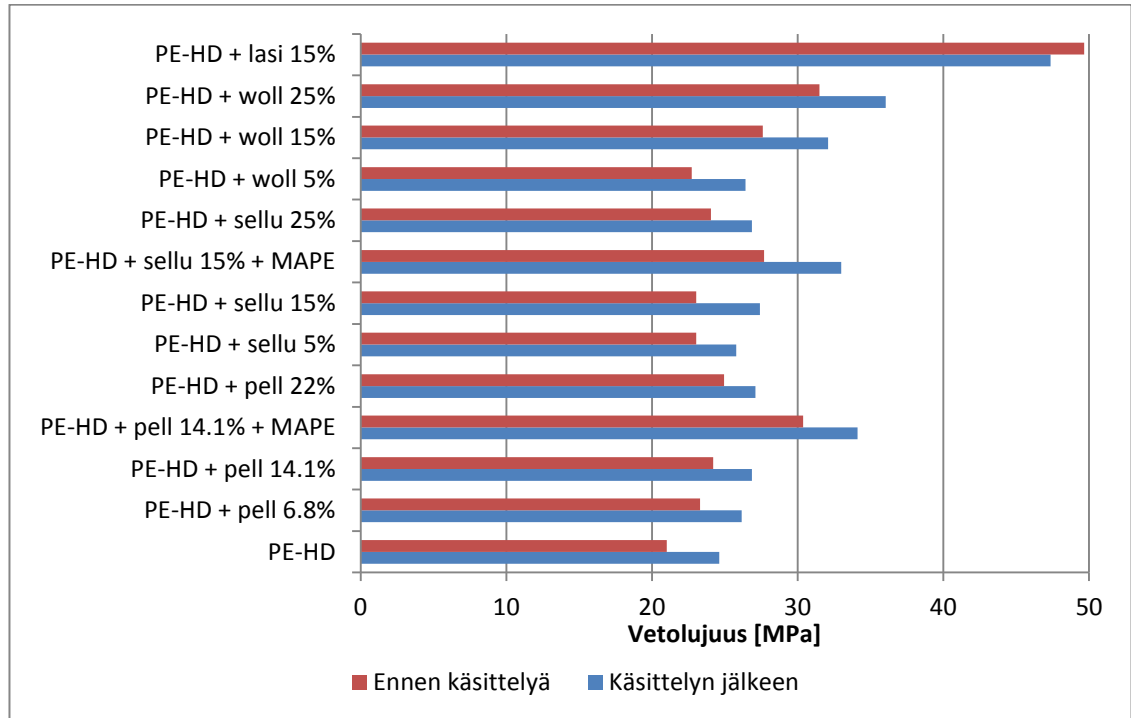
Kuva 49. Korkealle lämpötilalle (80 °C) ja hieman huoneilmankosteutta korkeammalle kosteudelle (50 %) altistettujen PE-HD-pohjaisten kappaleiden massan muutos 28 vuorokauden altistuksen jälkeen, sen jälkeisen 2 vuorokauden huoneilmasäilytyksen ja 1 vuorokauden uunikuivauksen (50 °C) jälkeen.

Suuremman ympäristön kosteuspitoisuuden ja matalamman lämpötilan testeihin verrattuna tässä korotetussa 80 °C:n lämpötilassa ja 50 % suhteellisessa kosteudessa kappaleiden massojen muutokset olivat vaihtelevia ja selvästi pienempiä, suurimmillaankin vain noin 0,24 %.

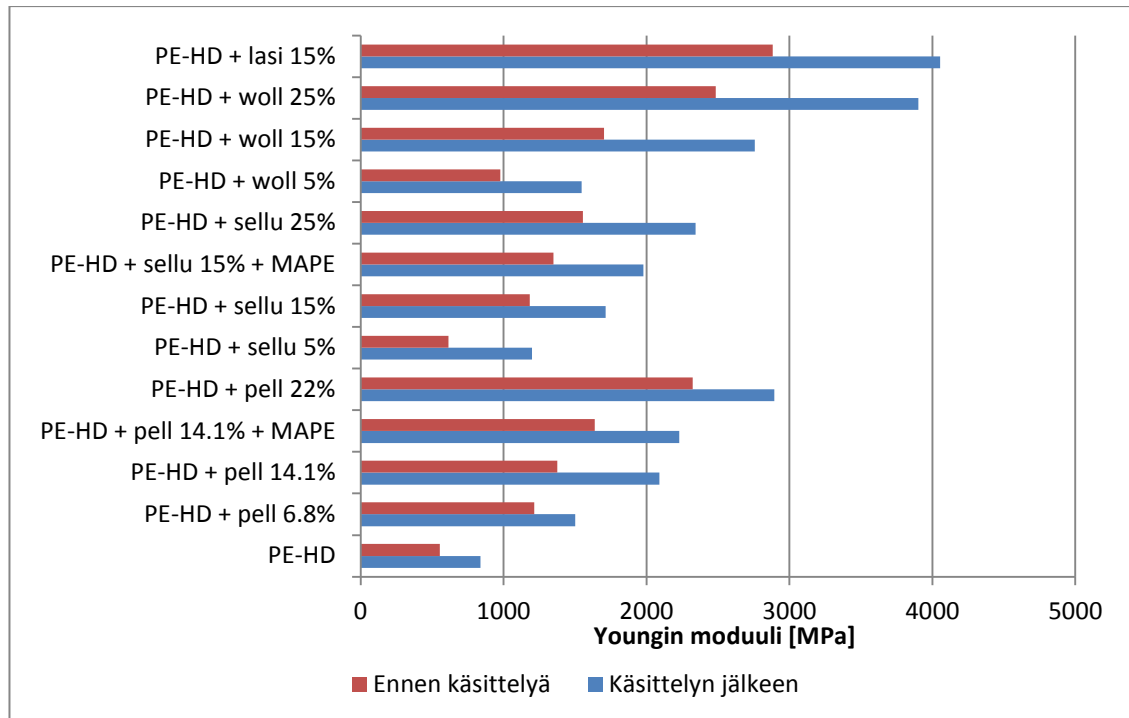
Massan muutoksissa on kuitenkin havaittavissa selviä trendejä. Esimerkiksi huomataan, että puhtaan PE-HD:n, wollastoniittia ja lasia sisältävien kappaleiden ja alle 14 til-% pellavaa ja sellua sisältäneiden komposiittien massa laski 28 vuorokauden altistuksen jälkeen. Yli 14 til-% pellavaa tai sellua sisältäneiden komposiittien massa taas nousi altistuksen aikana. Eniten massa kasvoi luonnollisesti eniten kuitua, eli 25 til-% sisältäneelle sellukomposiitille (0,24 %). Muutos on kuitenkin varsin pieni, 1,11 %-yksikköä pienempi verrattuna vesiupotuksessa 28 vuorokauden aikana vastaavan PE-HD + sellu 25 til-% -kappaleen massan muutokseen (1,35 %). Verrattuna korotetun lämpötilan (60 °C) ja korkean suhteellisen kosteuden (90 %) altistukseen, massan muutoksen ero on jopa 1,48 %-yksikköä.

Näin pienissä kappaleiden massoissa tapahtuvissa muutoksissa kuvassa 49 näkyvät standardihajonnat ovat varsin suuria. Näistä massan muutoksen tuloksista voidaan lähinnä päätellä, että korkeissa lämpötiloissa yli 15 til-% pellava- tai sellukuitua sisältävät PE-HD-kappaleet voivat absorboida itseensä hieman kosteutta jopa alhaisessa ympäristön suhteellisessa kosteudessa.

Korkealle lämpötilalle (80 °C) ja 50 % suhteelliselle kosteudelle altistetuille kappaleille tehtiin vetokokeet siten, että rinnakkaisia vetonäytteitä oli aina kolme kappaletta. Kuvissa 50 ja 51 on verrattu altistettujen kappaleiden vetolujuutta ja Youngin moduulia altistamattomille kappaleille aikaisemmin mitattuihin [25] arvoihin.

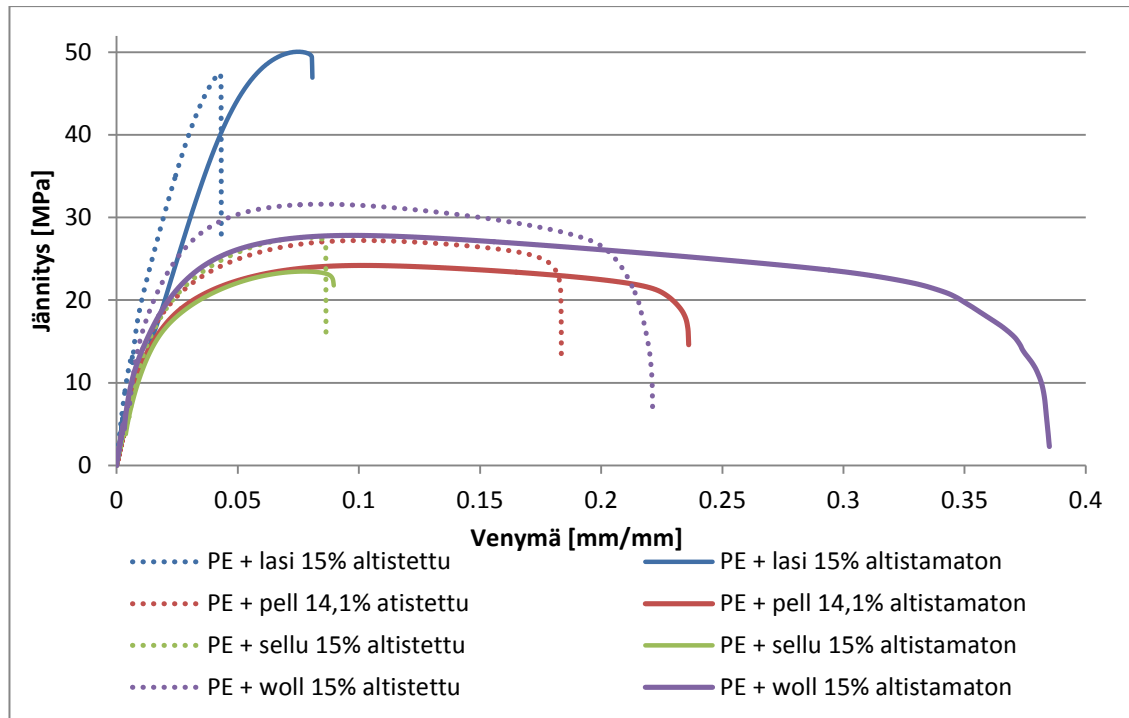


Kuva 50. Määritetyt vetolujuuden arvot korkealle 80 °C lämpötilalle ja 50 % suhteelliselle kosteudelle altistetuille kappaleille 28 vuorokauden altistuksen ja kuivauksen jälkeen sekä altistamattomille kappaleille.



Kuva 51. Määritetyt Youngin moduulien arvot korkealle 80 °C lämpötilalle ja 50 % suhteelliselle kosteudelle altistetuille kappaleille 28 vuorokauden altistuksen ja kuivauksen jälkeen sekä altistamattomille kappaleille.

Kuvista 50 ja 51 huomataan, että niin vetolujuudet kuin Youngin moduulitkin pääsääntöisesti kasvoivat korkean 80 °C lämpötilan ja 50 % ympäristön suhteellisen kosteuden käsittelyn seurauksena huolimatta siitä, imivätkö kappaleet itseensä kosteutta. Kappaleet siis lujittuivat ja jäykistyivät käsittelyssä. Kappaleet myös haurastuivat käsittelyn seurauksena, mikä näkyy esimerkiksi kuvassa 52 verrattujen 15 til-% eri kuituja sisältävien kappaleiden vetokuvaajissa. Kuvan 52 kuvaajista huomataan erityisesti murtovenymän laskua. Sellukuitulujitteinen kappale vaikuttaisi jälleen pysyvän eniten ennallaan korkean lämpötilan altistuksessa.



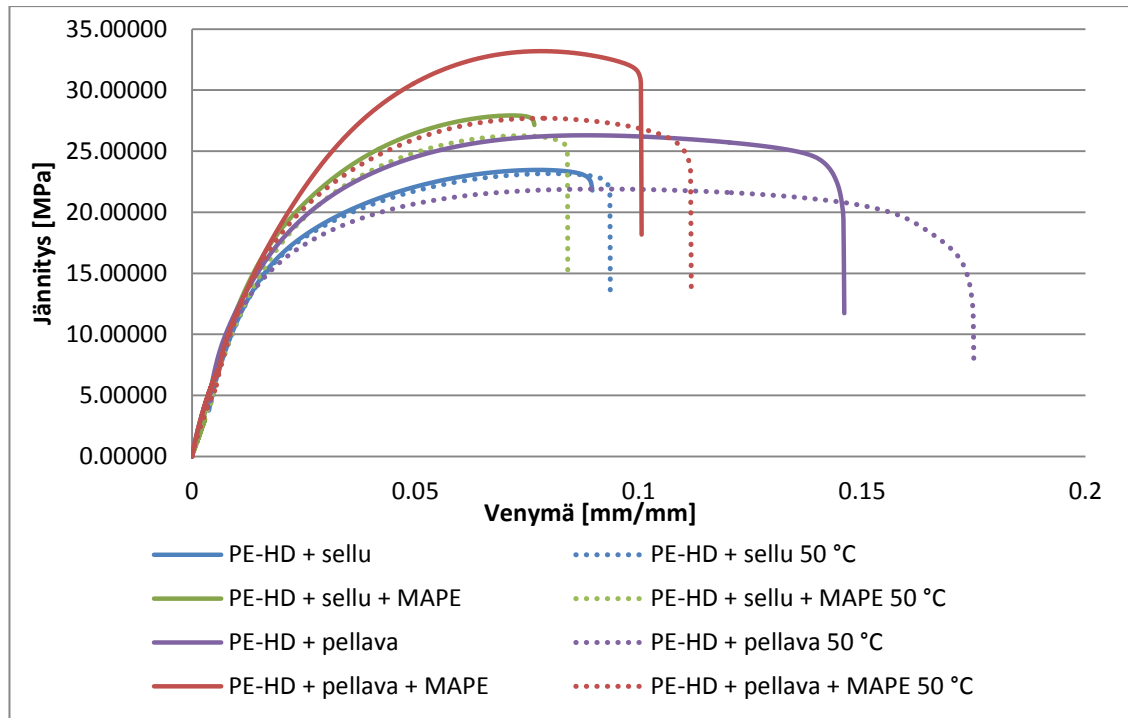
Kuva 52. Jännitys-venymäkäyrät 15 til-% eri kuituja sisältäville PE-HD-kappaleille. Jatkuvalle viivalla piirretyt käyrät on saatu altistamattomille kappaleille ja pistekäyrät on saatu korkealle 80 °C:ssa ja 50 % suhteellisessa kosteudessa 28 vuorokautta olleille kappaleille.

Kaiken kaikkiaan vaikuttaa siis siltä, että yli 14 til-% pellava- tai sellukuitua sisältävät PE-HD-kappaleet voivat absorboida itseensä vettä ympäristöstä jopa normaalisessa ympäristön suhteellisessa kosteudessa. Korotettu lämpötila myös lujittaa, jäykistää ja haurastuttaa PE-HD + luonnonmateriaali -komposiitteja. Toisaalta samanlainen ilmiö huomataan myös lasikuitulujitetuilla PE-HD-kappaleilla.

8.3.2 Vetokoe korotetussa lämpötilassa

Korotetun lämpötilan vetokokeessa vertailtiin 15 til-% pellavaa, sellua, wollastoniittia tai lasia sisältävien PE-HD- ja Mater-Bi-kappaleiden veto-ominaisuuksien muutoksia korotetussa lämpötilassa (50 °C) verrattuna huoneenlämmössä saatuihin veto-ominaisuuksiin. Vetokokeita korotetussa lämpötilassa tehtiin aina kolmelle saman materiaalin sauvalle. Huoneenlämpötilan vetokoetulokset on otettu aiemmin LUOMA-projektissa tehdyistä vetokokeista. Kaikki mitatut vetolujuudet, Youngin moduulit ja murtovenymät keskihajontoineen on taulukoitu liitteeseen 4.

Testatuille pellava- ja sellukomposiiteille havaittiin kuvan 53 mukaisesti vetolujuuden laskua ja murtovenymän kasvua korotetussa 50 °C lämpötilassa.



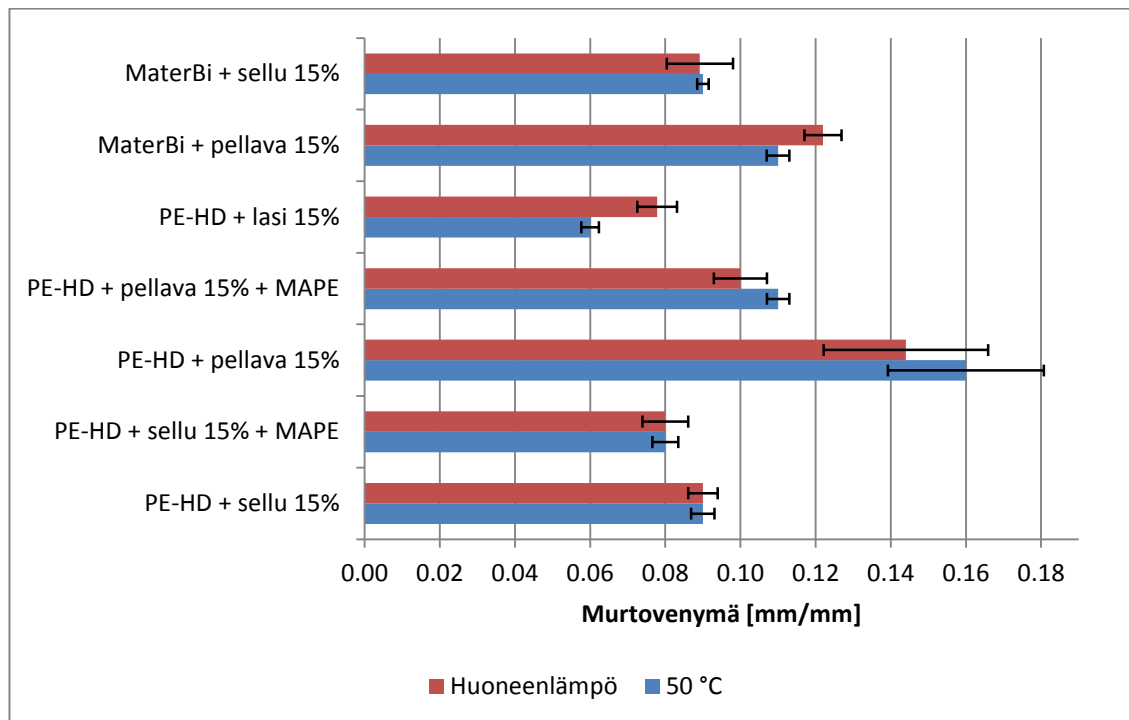
Kuva 53. Jännitys-venymä-käyrät 15 til-% pellavaa tai 15 til-% sellua sisältäville kyt-kentäaineen sisältäville sekä sisältämättömille PE-HD-kappaleille. Jatkuvalle viivalla piirretyt käyrät on saatu vetokokeessa huoneenlämmössä ja pistekäyrät on saatu 50 °C vetokokeessa.

Kaikille testatuille komposiiteille 15 til-% sellua sisältävää PE-HD-kappaletta lukuunottamatta vetolujuus laski korotetussa lämpötilassa verrattuna huoneenlämpötilan vetolujuuteen. Vetolujuuksista eniten laski 15 til-% pellavaa sekä MAPE-kytkentäainetta sisältäneen PE-HD-kappaleen vetolujuus, joka laski noin 15,7 %. Lasia sisältäneen PE-HD-kappaleen vetolujuus laski 13,7 % ja pelkkää pellavaa sisältäneen PE-HD-komposiitin vetolujuus laski 14,9 %. Kyt-kentäainetta sisältäneen PE-HD + sellu-komposiitin vetolujuus laski hieman (5,6 %). Näin ollen kyt-kentäaineella vaikuttaisi olevan negatiivinen vaikutus vetolujuuteen lämpötilan kasvaessa. Sellulujitettu PE-HD-kappale vaikuttaisi näistä kappaleista parhaiten vetolujuutensa säilyttävältä. Pellava- ja sellukuitulujitettujen Mater-Bi kappaleiden vetolujuus laski hieman.

Testattujen kappaleiden Youngin moduulit pysyivät pääsääntöisesti melko samansuuruisina korotetussa lämpötilassa verrattuna huoneenlämpötilaan. Ainoastaan lasia sisältäneen PE-HD-kappaleen sekä sellua sisältäneiden PE-HD- ja Mater-Bi-kappaleiden Youngin moduulit kasvoivat huomattavasti, lasikompositiin jopa 36,6 %. Myös Youngin moduuleja tarkasteltaessa MAPE-kytkentäainetta sisältävän PE-HD + pellava -komposiitin moduuli laski eniten, noin 15,6 %.

Testattujen 15 til-% lujitetta sisältäneiden kappaleiden murtovenymät huoneenlämpötilassa sekä 50 °C:n lämmössä on koottu kuvaan 54. Wollastoniittia sisältäneen PE-HD-kappaleen murtovenymä on jätetty kuvasta pois kappaleiden

epätavallisen murtumisen johdosta. Kappaleet olivat erittäin sitkeitä ja vetokone ei huomannut niiden murtumispistettä.



Kuva 54. Murtovenymät ja niiden keskihajonnat 15 til-% pellavaa, sellua tai lasia sisältäville PE-HD ja Mater-Bi-kappaleille. Pellava- ja sellulujitetuista PE-HD-kappaleista osassa on käytetty kytkentäaineena MAPE:a.

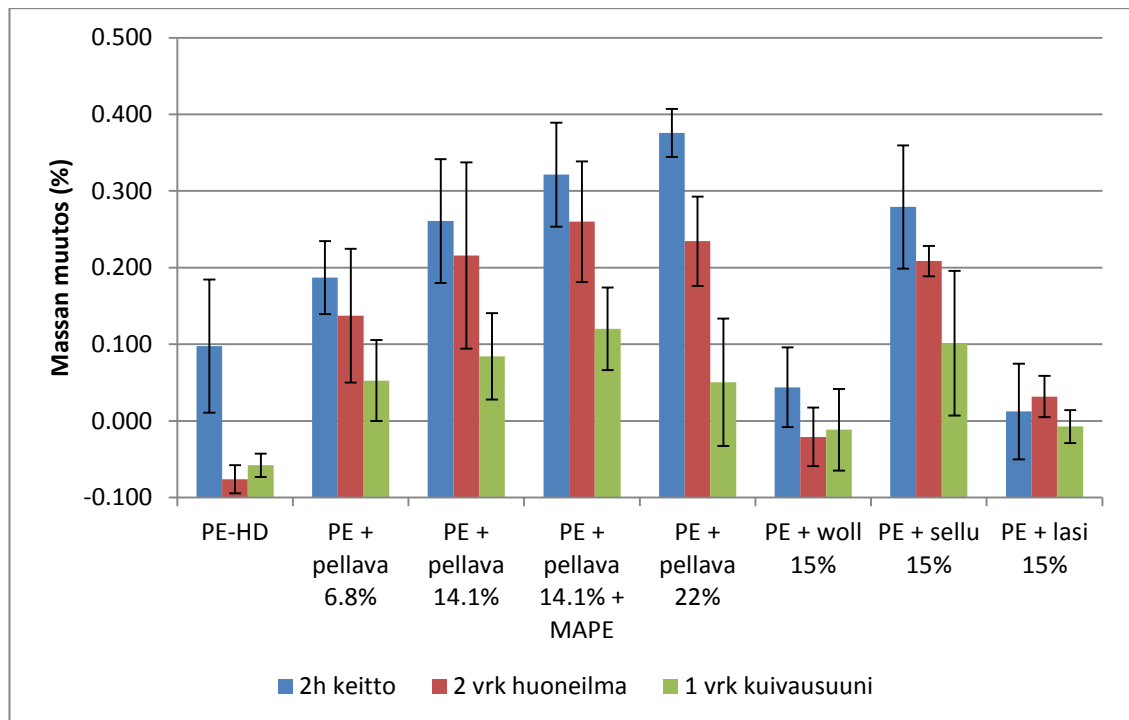
Kappaleiden murtovenymät keskihajontoineen huomioiden voidaan sanoa, että luonnonkuitulujitettujen PE-HD-kappaleiden murtovenymä kasvoi hieman tai pysyi muuttumattomana korotetussa lämpötilassa. Lasia sisältäneen PE-HD-kappaleen murtovenymä taas laski samoin kuin pellavaa sisältäneen Mater-Bi-kappaleen. Murtovenymien muutokset eivät kuitenkaan ole keskihajonnat huomioiden ole merkittäviä ja saattavat johtua kappaleiden epätasalaatuisuudesta.

8.4 Kiehumistesti

Kiehumistestissä vertailtiin 15 til-% pellavaa, sellua, wollastoniittia tai lasia sisältävien ja puhtaiden PE-HD-kappaleiden 95 – 100 °C tislatussa vedessä kahden tunnin ajan kiehutettujen kappaleiden massan muutoksia. Myös kytkentäaine MAPE:n vaikutusta PE-HD + sellu ja PE-HD + pellava -komposiittien kiehutuksessa vertailtiin. Lisäksi kiehutetuille kappaleille tehtiin vetokokeet kiehutuksen ja uunikuivauksen jälkeen. Kaikki mitattujen punnitustulosten perusteella laskettujen veden absorption määrien keskiarvot keskihajontoineen sekä mitatut vetolujuudet, Youngin moduulit ja murtovenymät keskihajontoineen on taulukoitu liitteeseen 5.

8.4.1 Massan muutos

Kappaleille keskimääräinen massan muutos määritettiin neljästä rinnakkaisnäytteestä. Muista absorptiotesteistä poiketen kahden tunnin keiton jälkeen kaikkien testikappaleiden massa kasvoi hieman. Kappaleiden veden absorptio 2 tunnin keiton jälkeen, 48 tunnin huoneilmakäsittelyn sekä 24 tunnin 50 °C uuninkäsittelyn jälkeen on esitetty kuvassa 55. Kuvassa x-akselin ja y-akselin leikkauspiste on asetettu veden absorptiolta negatiiviseksi.



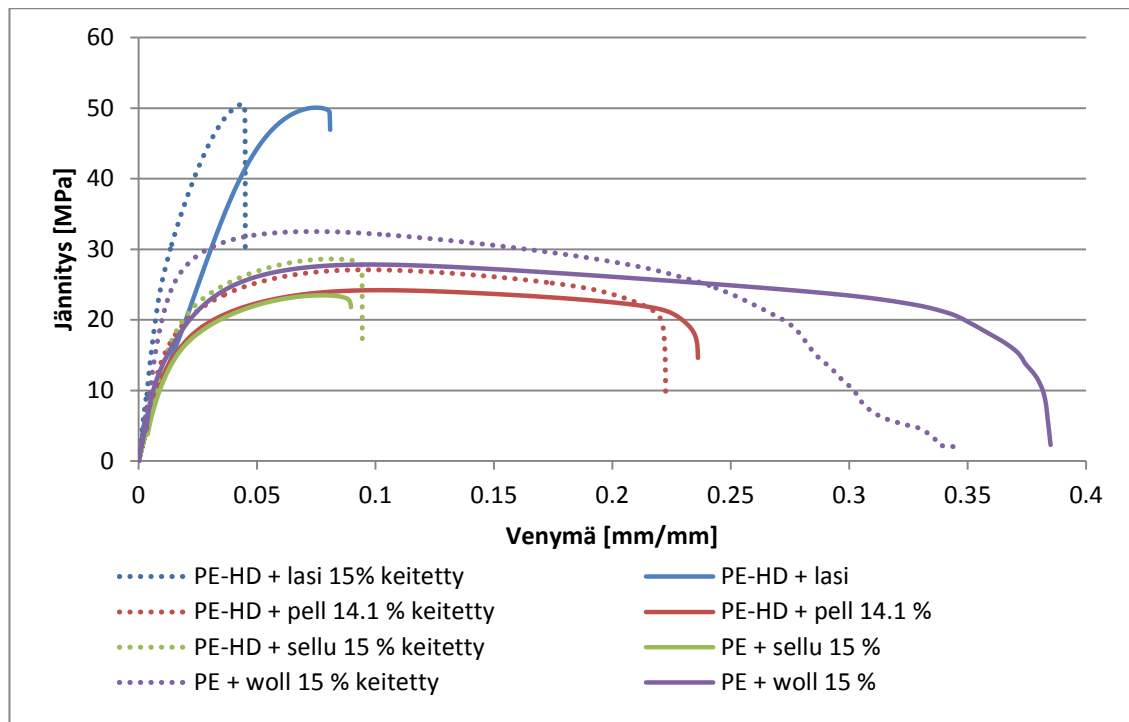
Kuva 55. Kahden tunnin 100 °C vesiupotuksessa käsiteltyjen PE-HD ja PE-HD + lujite-materiaalien veden absorptio käsittelyn jälkeen, 2 vuorokauden huoneilmakäsittelyn sekä vuorokauden 50 °C kuivausuunikäsittelyn jälkeen.

Eniten vettä absorboi luonnollisesti myös eniten luonnonkuitua eli 22 til-% pellavaa sisältänyt PE-HD-kappale. Sellua ja pellavaa sisältäneiden kappaleiden veden absorptiokäyttäytyminen on muiden absorptiotestien tavoin varsin samankaltaista. KytKentäaine MAPE:n käyttö komposiitissa lisää PE-HD-kappaleen veden absorptiota myös keittokokeessa. Huomioitavaa on, että myös puhtaan PE-HD:n ja PE-HD + lasi-komposiitin massa kasvoi keittokokeessa. Massan muutos on kuitenkin varsin pientä (alle 0,1 %) ja saattaa johtua esimerkiksi mittausvirheistä.

Kaikkien testikappaleiden massa laski huoneilmakuivauksen ja uunikuivauksen jälkeen ja esimerkiksi puhtaan PE-HD-kappaleen massa uunikuivauksen jälkeen oli pienempi kuin ennen testien aloittamista. PE-HD-kappaleessa on siis saattanut tapahtua joitakin rakenteen muutoksia keiton aikana. Toisaalta punnituserot kappaleelle ovat niin pieniä, että virherajat huomioon ottaen tästä ei voida vetää todennäköisiä johtopäätöksiä.

8.4.2 Veto-ominaisuudet

Keitetyille kappaleille tehtiin vetokokeet kolmelle rinnakkaisnäytteelle. Keitettyjen kappaleiden veden absorptio näkyi kappaleissa vetolujuuden ja Youngin moduulin kasvuna samalla tavoin kuin muissakin vesiabsorptiotestatuissa kappaleissa. Kuvassa 56 on esitetty eräille keitetyille kappaleille mitatut jännitys-venymäkäyrät ennen ja jälkeen kahden tunnin keiton.



Kuva 56. Eräiden kahden tunnin 100 °C vesiupotuksessa käsiteltyjen PE-HD + lujite - materiaalien mitatut jännitys-venymäkäyrät käsittelyn jälkeen ja ennen käsittelyä.

Kuvasta 56 nähdään kaikille kappaleille vetolujuuden ja Youngin moduulin kasvua kahden tunnin keiton jälkeen. Myös kappaleiden haurastuminen näkyy tavallisesti murtovenymän pienenemisenä käsittelyn seurauksena.

8.5 UV-kaappi

Vertailtaessa eri kuitujen vaikutusta kestopuovilujitetun komposiitin UV-kestävyyteen kompaundoitiin polypropeenipohjaisia komposiitteja, joiden lujitekuituina käytettiin 15 til-% lasia, pellavaa tai sellua. Vertailtaessa kuidun osuuden vaikutusta kappaleen UV-kestävyyteen valmistettiin Mater-Bi-pohjaisia komposiitteja, joiden lujitekuituina käytettiin 5 til-%, 15 til-% ja 25 til-% pellavaa. Kytkeäineen vaikutusta UV-kestävyyteen vertailtiin lujittamalla PE-HD-muovia pelkästään 15 til-% pellavalla sekä 15 til-% pellavalla ja 3 p-% MAPE-kytkentäaineella. Lujitettujen kappaleiden lisäksi vertailun vuoksi UV-säteilylle altistettiin myös polypropeeni, PE-HD sekä Mater-Bi-koeksuvoja. UV-kaappiin laitettiin vähintään 10 kappaletta jokaisen materiaalin koeksu-

voja. Kaikki mitatut iskulujuudet, vetolujuudet, Youngin moduulit ja murtovenymät keskihajontoineen on taulukoitu liitteeseen 6.

8.5.1 Värimuutokset

UV-kaapissa 2048 tuntia olleet PP-kappaleet ovat muuttaneet väriään selvästi, mikä on nähtävissä kuvasta 57.

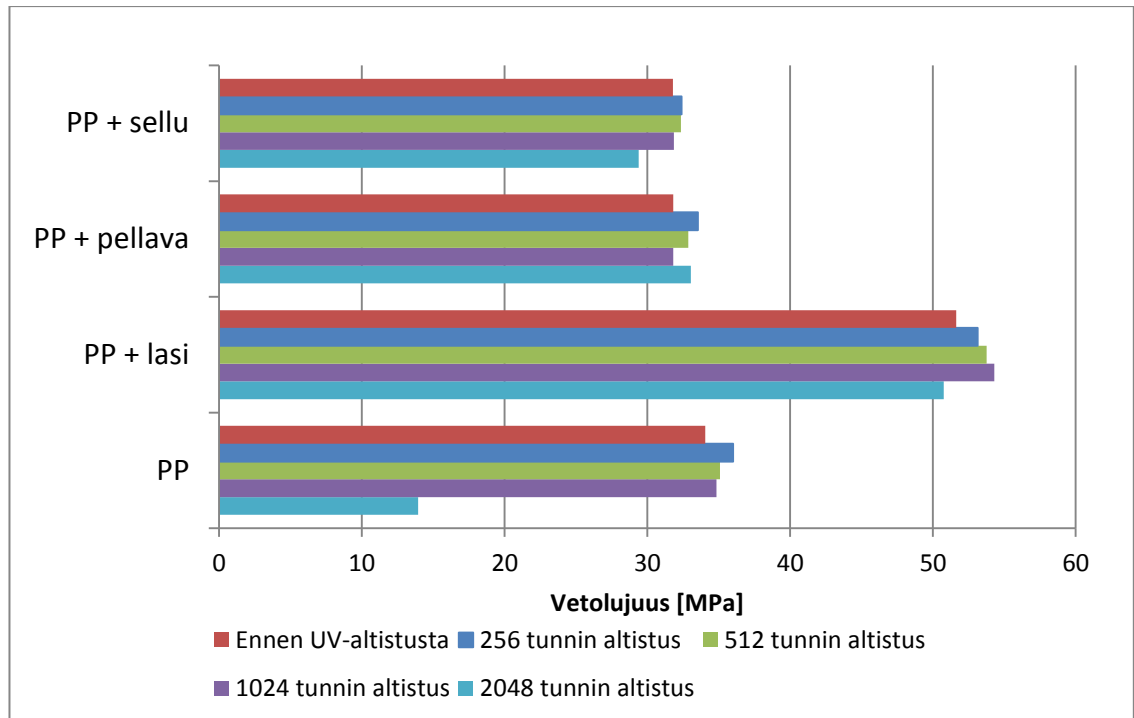


Kuva 57. Värierot lujitetuissa 2048 tunnin ajan UV-altistetuissa sekä altistamattomissa kappaleissa. Näytteet vasemmalta oikealle: 2 vasemmalla PP + lasi 15 til-%, 2 keskellä PP + pellava 15 til-% ja kaksi oikealla PP + 15 til-% sellu. Joka näytteestä vasemmanpuoleinen on altistamaton ja oikeanpuoleinen on 2048 tunnin ajan UV-altistuksessa ollut kappale.

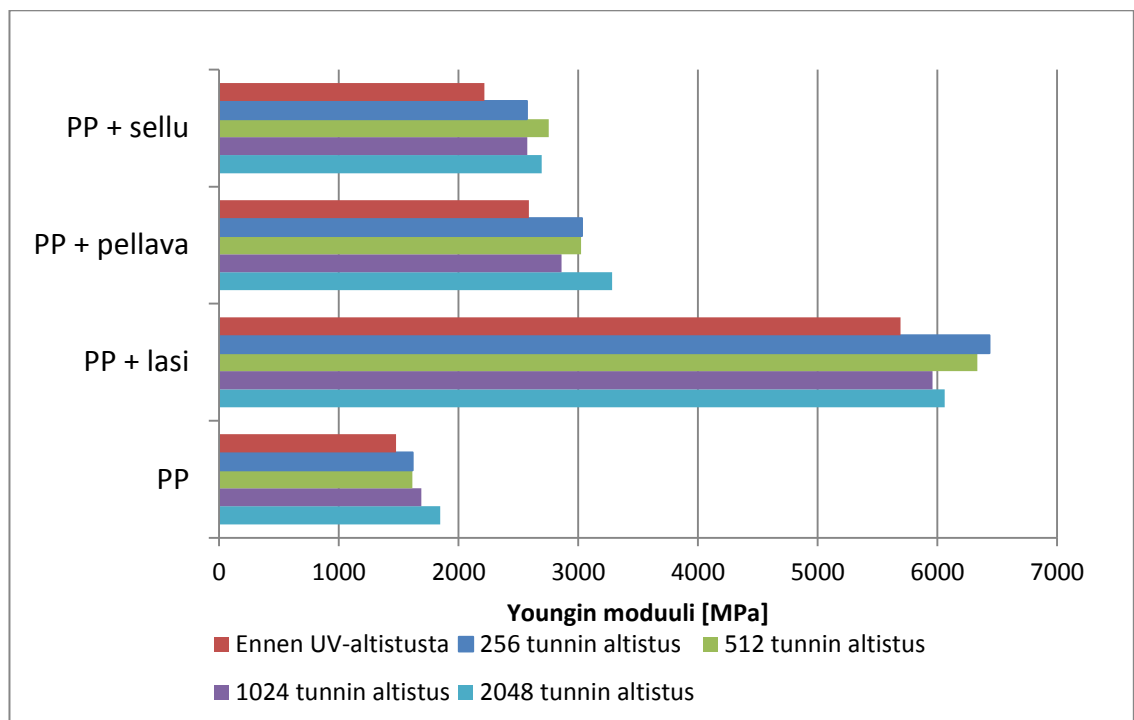
Kuvan 57 näytekappaleista huomataan, että joka näytteestä kuvassa oikealla oleva, UV-altistettu kappale on altistamatonta vaaleampi ja hailakampi johtuen todennäköisesti UV-säteilytyksen seurauksena kappaleen pinnalle muodostuneista mikrohalkeamista, jotka hajottavat valoa ja näin sumentavat kappaleen pintaa.

8.5.2 Veto-ominaisuudet

PP-pohjaisille komposiiteille vetokokeet tehtiin 10 rinnakkaisnäytteelle. Eri kuiduilla lujitettujen polypropeenikappaleiden vetolujuuksia (MPa) ja Youngin moduuleja (MPa) ennen ja jälkeen UV-altistuksen on vertailtu kuvissa 58 ja 59. Taulukoidut arvot on liitetty työhön (Liite 6). Tulokset on saatu keskiarvoina 10 rinnakkaiskappaleen vetokokeiden keskiarvosta.



Kuva 58. Puhtaan polypropeenin sekä 15 til-% sellu-, pellava- ja lasikuiduilla lujitettujen polypropeenikappaleiden vetolujuudet (MPa) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.

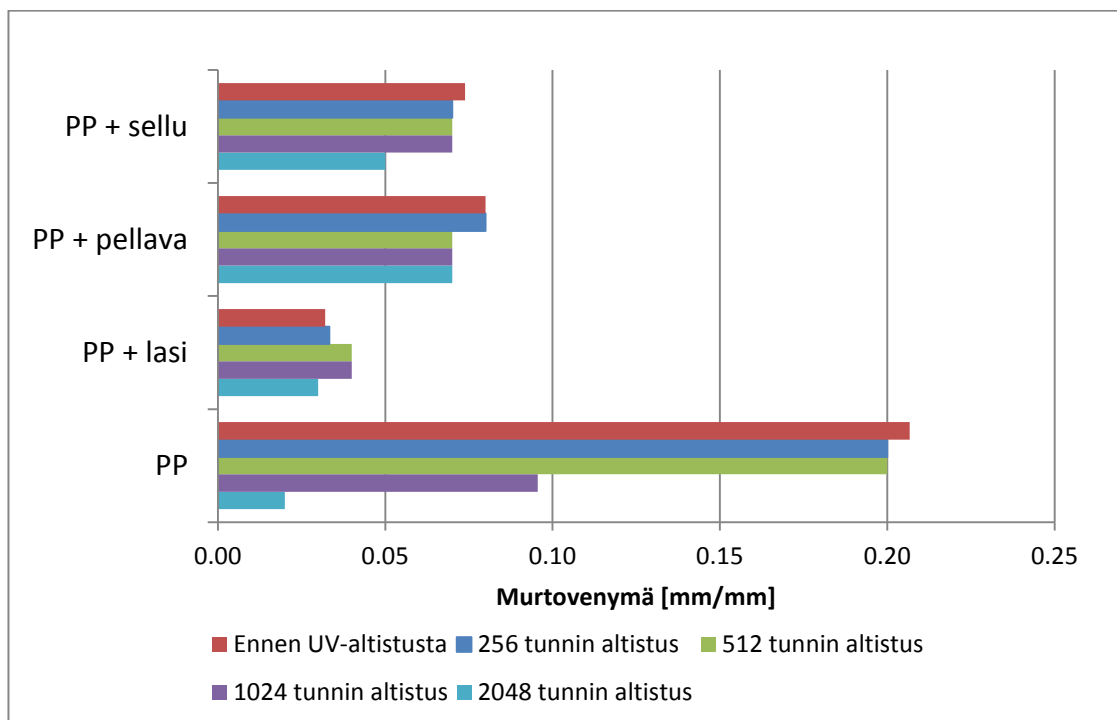


Kuva 59. Puhtaan polypropeenin sekä 15 til-% sellu-, pellava- ja lasikuiduilla lujitettujen polypropeenikappaleiden Youngin moduulit (MPa) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.

Pellavan ja sellun lisääminen altistamattomaan polypropeenikomposiittiin näyttäisi kasvattavan ainoastaan kappaleen Youngin moduulia hieman, kun taas lasikuidun lisääminen polypropeeniin kasvattaa niin vetolujuutta kuin Youngin moduuliakin huomattavasti. UV-altistuksessa kappaleiden vetolujuudet näyttäisivät pääsääntöisesti hieman kasvavan lyhyillä altistusajoilla ja laskevan hieman tai pysyvän suunnilleen samoina yli 2000 tunnin altistuksen jälkeen. Ainoastaan puhtaan polypropeenin vetolujuus laski huomattavasti, alle puoleen alkuperäisestään, 2048 tunnin UV-altistuksen aikana.

Kaikkien käytettyjen kuitujen lisääminen polypropeenimatriisiin vaikuttaisi parantavan kappaleen UV-säteilyn kesto. Lisäksi sellu- ja pellavakuitulujitettujen PP-kappaleiden UV-säteilyn kesto käytetyillä altistusajoilla vaikuttaisi olevan yhtä hyvä kuin lasikuitukomposiitin. Youngin moduulin kasvu sekä vetolujuuden tasaisena pysyminen viittaisivat siihen, että altistuksen aikana kappaleissa on tapahtunut ketjujen katkeamisen sijaan ristosilloittumista, jolloin on muodostunut jäykempi rakenne. Tällainen ristosilloittuminen on tavallista, kun UV-altistus on keinotekoinen ja kiihdytetty. Huomattavaa on, että vetoarvojen hajonta kasvoi huomattavasti 2048 tunnin altistuksen kappaleilla verrattuna muihin kappaleisiin, mikä viittaa siihen, että osassa kappaleista olisi tapahtunut ketjujen katkeamista ja osassa ristosilloittumista.

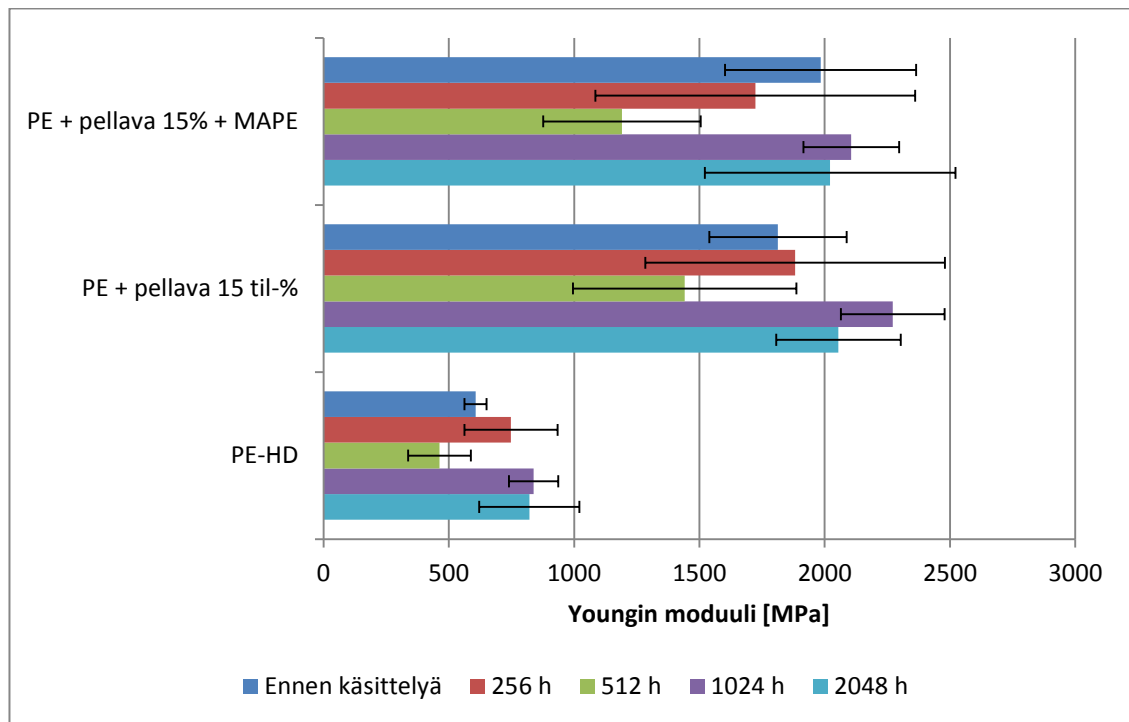
Murtovenymät eri PP-pohjaisille kappaleille on esitetty kuvassa 60. Kappaleiden jäykistyminen UV-säteilyn seurauksena havaittiin myös murtovenymän pienenemisenä altistusajan kasvaessa.



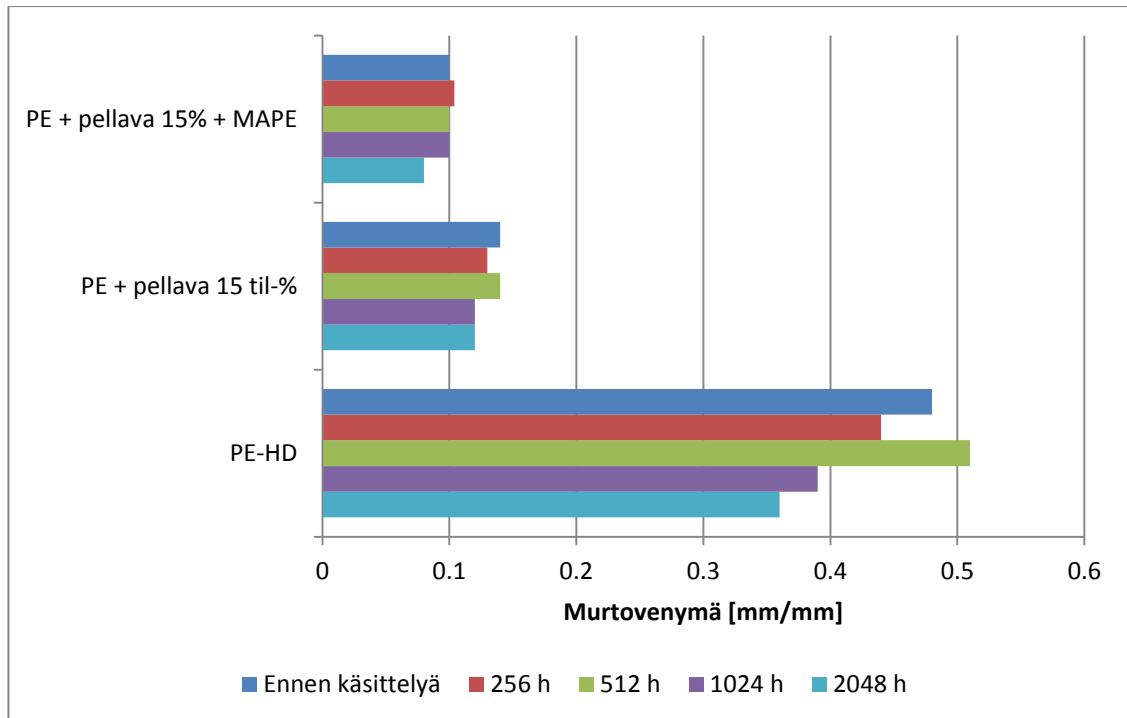
Kuva 60. Puhtaan polypropeenin sekä 15 til-% sellu-, pellava- ja lasikuiduilla lujitettujen polypropeenikappaleiden murtovenymät (mm/mm) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.

Pienillä alle 1000 tunnin altistusajoilla murtovenymä eri kappaleille laski tai kasvoi tavallisesti vain hieman tai pysyi samana. Suhteessa puhtaan polypropeenin murtovenymä laski eniten, 1024 tunnin altistuksessa noin 54 % alkuperäisestä ja 2048 tunnin altistuksessa noin 90 % alkuperäisestä. Kuitulujitetuista kappaleista murtovenymä laski alkuperäiseen verrattuna eniten sellua sisältäneelle kappaleelle (noin 29 %).

Pellavakuidun ja kytkentäaine MAPE:n vaikutukset UV-altistettujen PE-HD-kappaleiden Youngin moduuliin ja murtovenymään on esitetty kuvissa 61 ja 62.



Kuva 61. Puhtaan PE-HD:n sekä 15 til-% pellavaa ja 15 til-% pellavaa sekä 3 p-% kytkentäaine MAPE:a sisältävien PE-HD-kappaleiden Youngin moduulit (MPa) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.



Kuva 62. Puhtaan PE-HD:n sekä 15 til-% pellavaa ja 15 til-% pellavaa sekä 3 p-% kytkentäaine MAPE:a sisältävien PE-HD-kappaleiden murtovenymät (mm/mm) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.

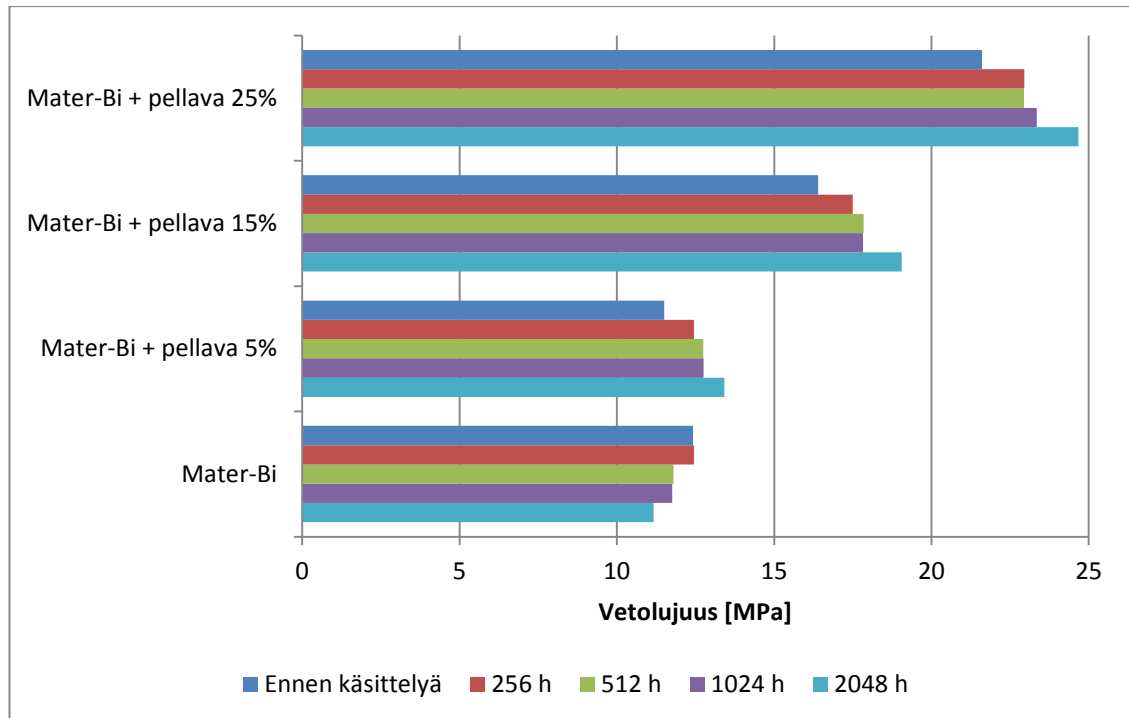
PP-kappaleiden tavoin vetolujuus ei juuri muuttunut PE-HD + pellava -komposiiteille, tai se jopa hieman kasvoi käytetyillä altistusajoilla. PE-HD-kappaleiden Youngin moduuleissa sen sijaan huomataan erikoisia muutoksia. Youngin moduulit näyttäisivät laskevan 512 tunnin UV-altistuksessa, mutta moduulit kuitenkin nousevat alkuperäistä suuremmiksi 1024 tunnin altistuksessa. Toisaalta moduulien standardihajonnat ovat suuria, joten toisissa kappaleissa keskeisessä roolissa lienee ollut sidosten katkeaminen ja toisissa ristosilloittuminen, jolloin moduuleissa näkyy suurta vaihtelua. Näiden eri kappaleissa tapahtuneiden muutosten erot oli silmin nähtävissä vetokokeissa erityisesti puhtaille PE-HD-kappaleille. Osalla kappaleista murtuminen oli varsin sitkeää, kun taas toisissa murtuminen oli haurasta. Tästä esimerkkinä kahden yhtä kauan (2048 tuntia) UV-kaapissa olleen PE-HD-näytteen vetokoesauvojen murtopintoja on kuvattu kuvassa 63.



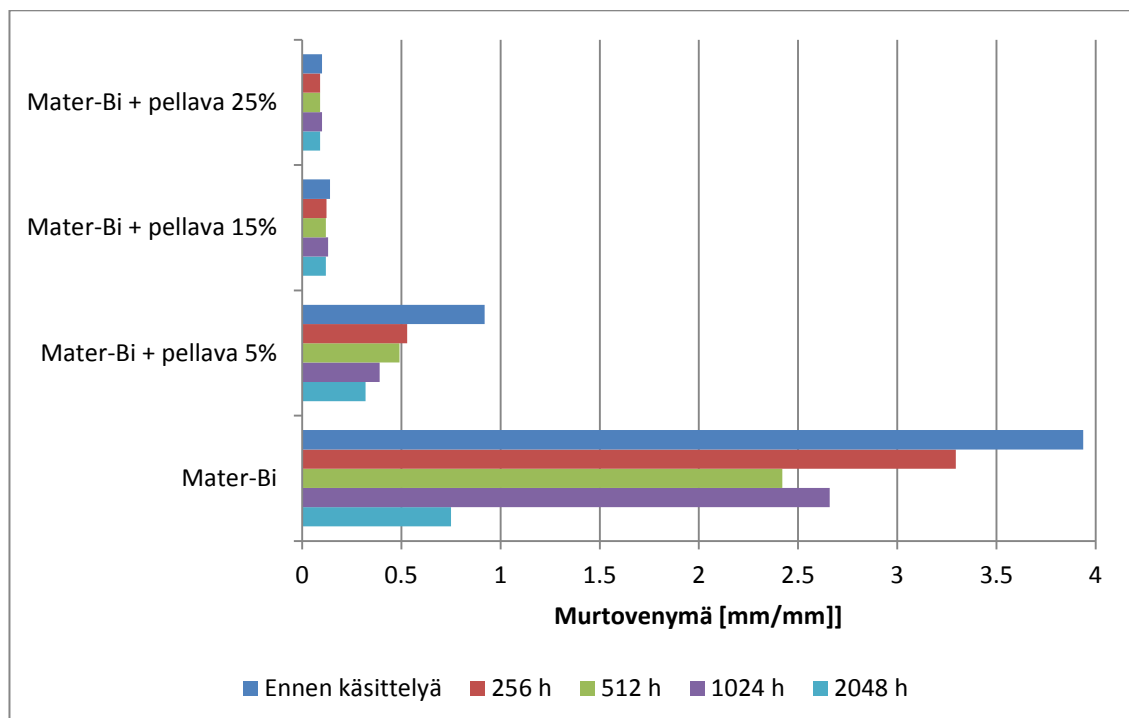
Kuva 63. Kahden eri PE-HD-sauvan murtumispinnat vetokokeessa. Sauvoja on molempia altistettu 2048 h UV-säteilylle samassa UV-kaapissa samaan aikaan.

PP-kappaleiden tavoin PE-HD-kappaleiden murtovenymät pysyivät kohtuullisen vakioina lyhyillä altistusajoilla ja laskivat 2048 tunnin altistuksen jälkeen alkuperäisestään. Suurin suhteellinen murtovenymän lasku (25 %) havaittiin PP-kappaleiden tavoin puhtaalle PE-HD:lle. Veto-ominaisuuksien huonontuminen oli odotetusti suurempaa PP-kappaleille kuin PE-HD-kappaleille, sillä PP on herkempi UV-säteilyn aiheuttamille muutoksille. Kaiken kaikkiaan kytkentäaine MAPE:n käyttö PE-HD + pellava -komposiitissa vaikuttaisi huonontavan suhteessa enemmän niin kappaleiden Youngin moduuleja kuin murtovenymiäkin verrattuna kytkentäainetta sisältämättömiin kappaleisiin.

Puhtaiden Mater-Bi-kappaleiden sekä 5, 15 ja 25 til-% pellavaa sisältävien Mater-Bi-kappaleiden lujuusominaisuuksia on vertailtu kuvissa 64 ja 65 eri UV-säteilyn altistusajoilla. Mater-Bi-kappaleille havaitaan PP ja PE-HD-kappaleiden tavoin vetolujuuden ja Youngin moduulin hienoista kasvua lyhyillä UV-altistusajoilla. Myös pitkässä 2048 tunnin altistuksessa pellavaa sisältävien kappaleiden vetolujuus kasvoi. Vetolujuus vaikuttaisi kasvavan sitä enemmän, mitä enemmän Mater-Bi-kappaleessa oli pellavaa. Puhtaan Mater-Bi:n lujuus sen sijaan laski.



Kuva 64. Puhtaan Mater-Bi:n sekä 5, 15 ja 25 til-% pellavaa sisältävien Mater-Bi-kappaleiden vetolujuudet (MPa) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.



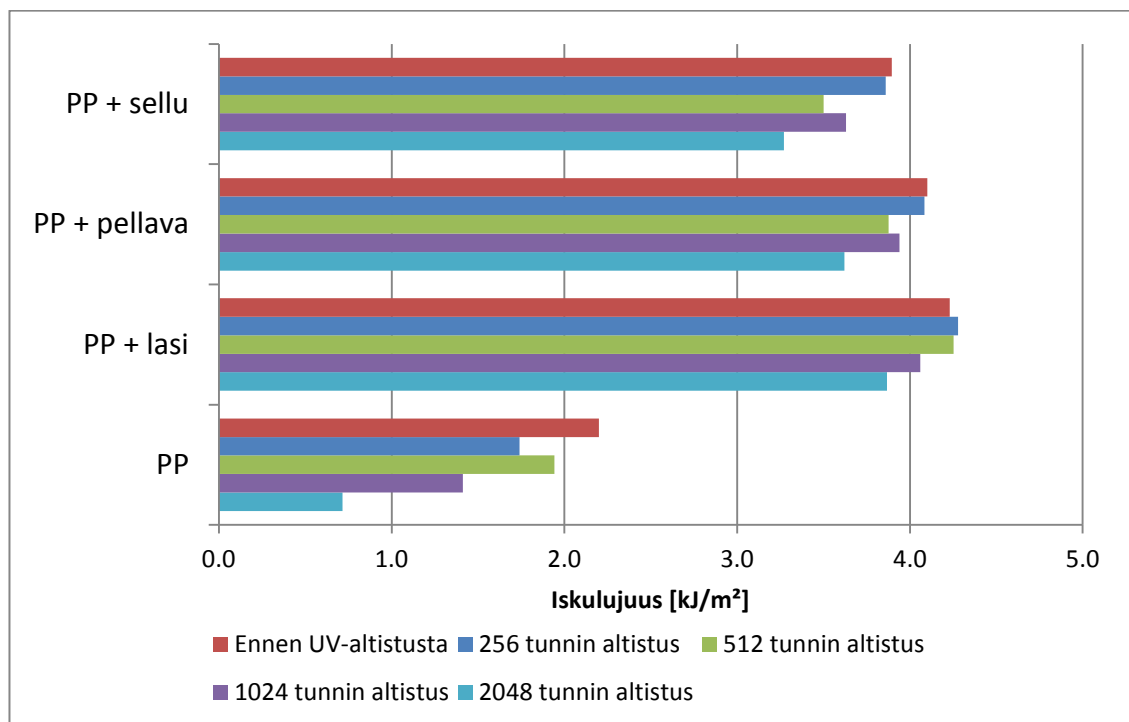
Kuva 65. Puhtaan Mater-Bi:n sekä 5, 15 ja 25 til-% pellavaa sisältävien Mater-Bi-kappaleiden murtovenymät (mm/mm) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.

PP- ja PE-HD-kappaleiden tavoin UV-altistuksessa suurin muutos nähtiin kappaleiden murtovenymissä. Myös Mater-Bi-kappaleiden tapauksessa murtovenymä laski pitkässä altistuksessa ja se laski eniten, noin 81 %, puhtaalle Mater-Bi:lle. PE-HD- ja PP-kappaleista poiketen erityisesti vähän kuitua sisältäville Mater-Bi-kappaleille huomataan myös kohtuullisen suurta murtovenymän laskua jo pienillä altistusajoilla.

Teoriassa komposiitin hapettumisnopeuden on havaittu kasvavan kuitupitoisuuden kasvaessa ja pienentyvän kytkentäainetta käytettäessä. Näin lyhyillä altistusajoilla tällaista vaikutusta ei kuitenkaan juuri huomattu, vaan esimerkiksi PP-kappaleiden tapauksessa puhtaan PP:n UV-säteilyn kesto parani kuitua lisättäessä. Aikaisemmissa tutkimuksissa on myös havaittu PP-pohjaisten puukuitukomposiittien hajoavan UV-altistuksessa nopeammin kuin PE-HD-pohjaiset puukuitukomposiitit. [5] Tämän tutkimuksen perusteella saatiin samankaltaisia tuloksia vertailtaessa pellavalujitteista polypropeenin ja pellavalujitteista PE-HD:tä. Eniten UV-altistuksessa kärsivät siis PP-pohjaiset testikappaleet. Tästä syystä näille kappaleille tehtiin vielä iskukokeet ja niiden pinnassa tapahtuneita kemiallisia muutoksia tutkittiin IR-spektroskoopilla.

8.5.3 Iskulujuus

PP-pohjaisille komposiiteille iskukokeet tehtiin 5 rinnakkaisnäytteelle. Eri kuiduilla lujitettujen PP-pohjaisten kappaleiden iskulujuutta ennen ja jälkeen UV-altistuksen on vertailtu kuvassa 66. Tulokset on saatu keskiarvoina 5 rinnakkaiskappaleen iskukokeiden keskiarvoista.



Kuva 66. Puhtaan polypropeenin sekä 15 til-% lasi-, pellava- ja sellukuiduilla lujitettujen polypropeenikappaleiden iskulujuudet (kJ/m^2) ennen UV-altistusta sekä 256 tunnin, 512 tunnin, 1024 tunnin ja 2048 tunnin altistuksen jälkeen.

Huomataan, että kuitujen lisääminen polypropeeniin kasvattaa selvästi koekappaleen iskulujuutta puhtaaseen propeenikappaleeseen verrattuna. Altistamattoman polypropeenikappaleen iskulujuus on esimerkiksi altistamattoman 15 til-% pellavalla lujitetun polypropeenikappaleen iskulujuudesta vain noin 54 %. Pellava- ja sellukuituja lisäämällä polypropeeniin saavutetaan samankaltaiset iskulujuudet, jotka ovat vain hieman lasikuitulujitetun polypropeenikappaleen iskulujuuksia pienemmät.

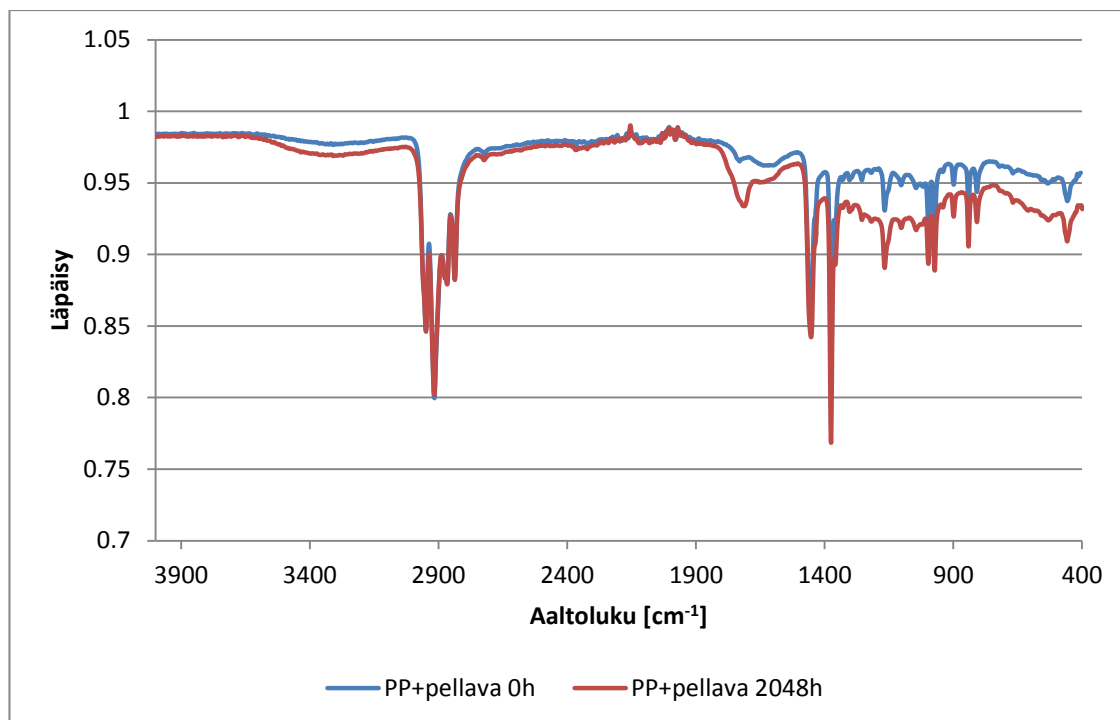
Kaikkien koekappaleiden iskulujuudet vaikuttaisivat pääsääntöisesti laskevan, kun kappaleita altistetaan UV-säteilylle. Lyhyillä, 256 ja 512 tunnin altistusajoilla lujitettujen kappaleiden iskulujuuksissa ei näy merkittäviä muutoksia. Puhdas polypropeeni taas vaikuttaisi menettävän jopa 21 % alkuperäisestä iskulujuudestaan 256 tunnin jälkeen. Osalla kappaleista iskulujuus jopa kasvaa altistusajan pidentyessä, mikä saattaa johtua esimerkiksi eri koekappaleiden ominaisuuksien pienistä eroista tai kappaleiden mahdollisesti sisältämästä kosteudesta, jonka poistuminen kappaleesta UV-kaapin korotetussa lämpötilassa voi parantaa testikappaleen iskulujuutta. Lisäksi keinotekoisien ja kiihdytetyn UV-altistuksen on havaittu johtavan polyolefiineissa ketjujen katkeamisen sijaan ristosilloittumiseen, jolloin kappaleen lujuus tavallisesti kasvaa.

Pitkällä 2048 tunnin altistusajalla kaikkien koekappaleiden iskulujuus laskee. Puhtaan polypropeenin iskulujuus laskee eniten, noin 67 %, kun taas 15 til-% lasikuidulla lujitetun komposiitin iskulujuus laskee vain 8,6 %. Sellulla ja pellavalla lujitettujen kappaleiden iskulujuudet laskivat hieman lasikuitulujitettujen kappaleiden iskulujuuksia enemmän, järjestyksessä 16 % ja 12 %.

Sekä isku-, että vetolujuuksiin on saattanut vaikuttaa erityisesti PP-pohjaisissa testikappaleissa havaittu huokoisuus. Toisissa testikappaleissa huomattiin vetokokeen jälkeen kappaleen keskiosan huokoisuutta, joka on oletettavasti syntynyt ruiskuvaluprosessissa. Tällainen huokoisuus voi johtaa esimerkiksi kappaleen huonompiin lujuusominaisuuksiin tai muutoksiin murtovenymässä. Keskenään vertailtavat eri UV-altistusaikojen PP-kappaleet on kuitenkin valmistettu samaan aikaan samoilla ruiskuvaluparametreilla, joten niiden vertailukelpoisuus keskenään säilyy.

8.5.4 IR-spektroskopia

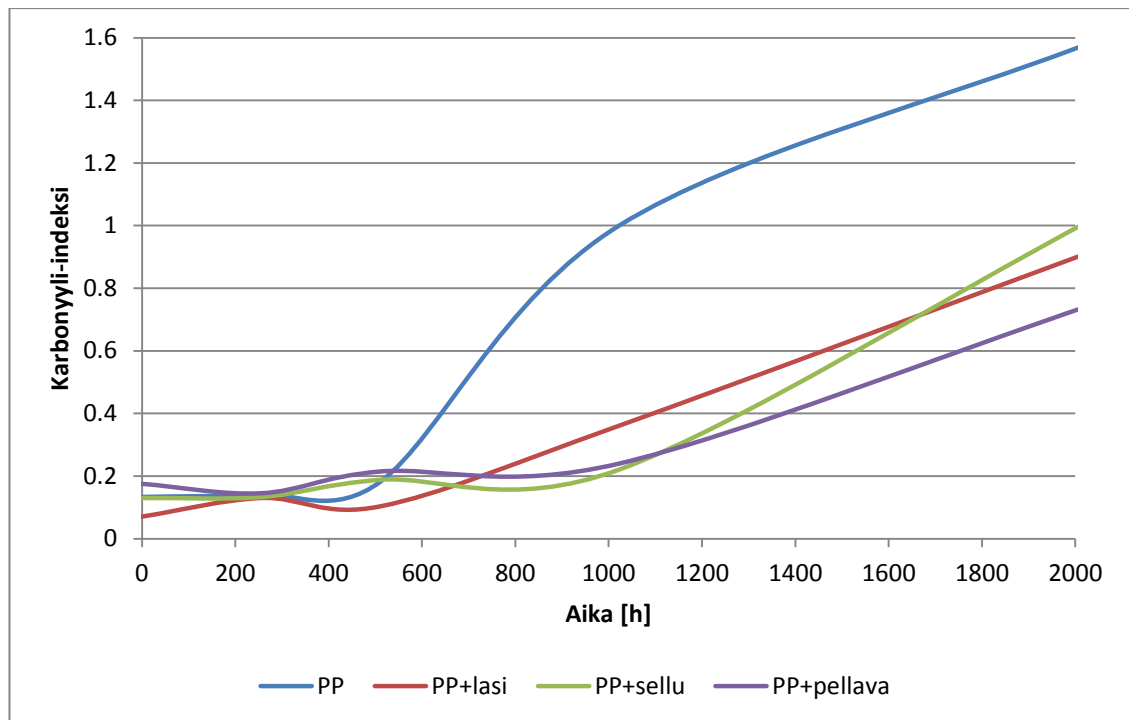
Jotta voitaisiin arvioida UV-säteilytetyissä kappaleissa tapahtuneita kemiallisten sidosten muutoksia, mitattiin käsittelemättömille UV-altistuksessa olleille testikappaleille IR-spektrit. Spektrit mitattiin eri altistusaikojen kappaleille viidestä eri kohdasta. Kuvassa 67 on esitetty PP + pellava 15 til-% -kappaleelle mitatut IR-spektrit ennen UV-altistusta ja 2048 tunnin UV-altistuksen jälkeen.



Kuva 67. Mitatut IR-spektrit altistamattomalle sekä UV-altistetulle PP + pellava 15 til-%-kappaleelle. Spektri on saatu viiden eri mittauksen keskiarvona.

Kuvaajasta etsitään erityisesti karbonyyliryhmien tai hydroksyyliiryhmien aiheuttamia piikkejä. Kuvan 67 spektristä on nähtävissä erityisesti UV-altistuksen seurauksena syntynyt karbonyylipeikki aaltoluvulla noin 1700 cm^{-1} . Muuten kuvaajat vaikuttavat kiinnostavilta alueilta lähes identtisiltä. Karbonyylipeikki oli nähtävissä myös muissa mitatuissa UV-altistetuissa PP-kappaleissa (liite 6 kuvat 78, 79 ja 80).

Mitatuista IR-spektreistä laskettiin karbonyyli-indeksit. Karbonyyli-indeksi kuvaa mitatun pinnan rakennetta ja sen avulla voidaan arvioida säteilytetylle pinnalle syntyneiden karbonyyliryhmien määrää. Karbonyyli-indeksi kasvaa tutkittavan pinnan karbonyyliryhmien määrän kasvaessa. Karbonyyli-indeksi laskettiin absorptiopeikkien suhteesta aaltoluvuilla $1713\text{ ja }972\text{ cm}^{-1}$. Ennen tämän suhteen eri karbonyyli-indeksin laskemista absorptiopeikeille tehtiin pohjaviivakorjaus käyttäen suuremmalle aaltoluvulle väliä $1825 - 1531\text{ cm}^{-1}$ ja pienemmälle väliä $1070 - 926\text{ cm}^{-1}$. Laskettujen karbonyyli-indeksien kehitys ajan funktiona UV-altistetuille PP-pohjaisille kappaleille on esitetty kuvassa 68.

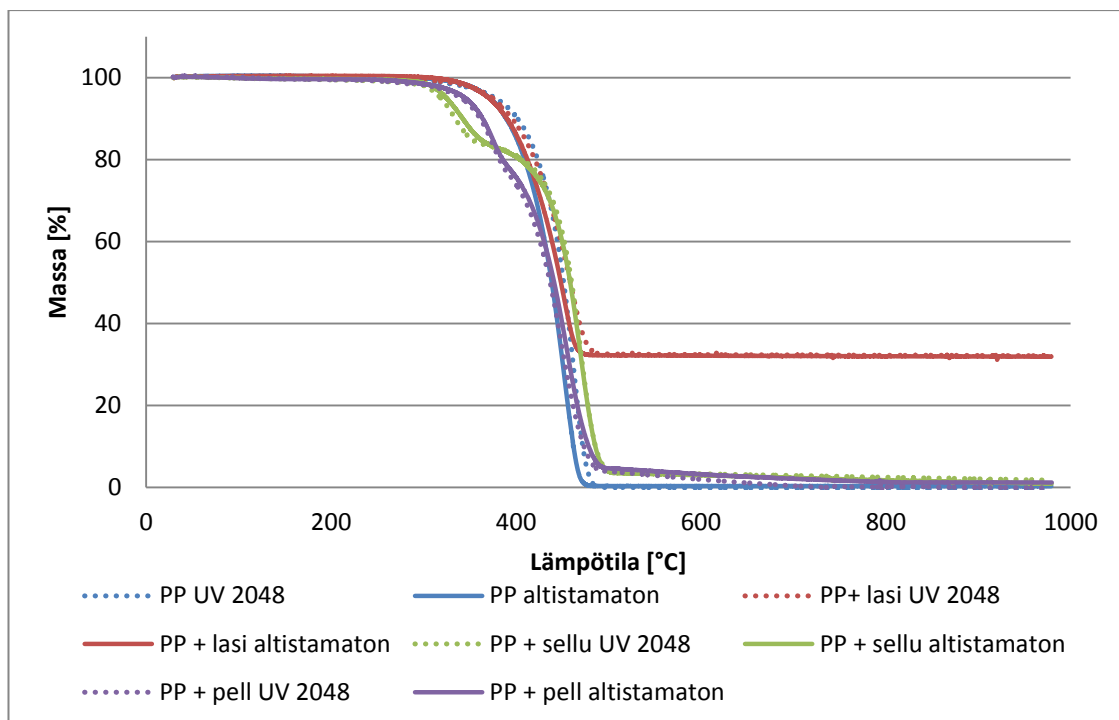


Kuva 68. Lasketut karbonyyli-indeksit ajan (h) funktiona UV-altistetuille PP-pohjaisille kappaleille.

Karbonyyli-indeksi kasvaa oletuksen mukaisesti UV-altistuksen seurauksena. Indeksipysyvyys kohtuullisen vakiona kappaleesta riippuen aina 500 – 1000 tunnin UV-altistukseen saakka. Indeksikasvu on nopeinta ja suurinta puhtaalle polypropeenille. Aikaisempien mekaanisten testien tulosten perusteella tämä on oletettua, sillä juuri puhtaan polypropeenin ominaisuudet laskivat eniten 2048 tunnin UV-altistuksen aikana. Näin ollen on oletettua, että juuri puhtaan PP:n rakenteessa on tapahtunut eniten muutoksia UV-säteilytyksen seurauksena. Kuitulujitettujen kappaleiden karbonyyli-indeksit kehittyvät samankaltaisesti kaikille eri lujitteille.

8.5.5 TGA

UV-säteilylle altistetuissa polypropeenin- ja Mater-Bi -kappaleissa tapahtuneita mahdollisia muutoksia tutkittiin vielä TGA-mittauksella, jossa mitattiin altistamattoman ja 2048 tunnin UV-säteilylle altistetun kappaleen massan muutosta lämmityksessä. TGA-käyrät on piirretty 15 til-% lasia, sellua ja pellavaa sisältäneille PP-kappaleille sekä puhtaalle PP-kappaleelle kuvassa 69.



Kuva 69. TGA-mittauksen massan muutos (%) lämpötilavälillä 30 – 995 °C puhtaalle PP:lle sekä 15 til-% lasia, sellua ja pellavaa sisältäneille altistamattomille sekä UV-säteilytyksessä 2048 tunnin ajan olleille PP-komposiiteille.

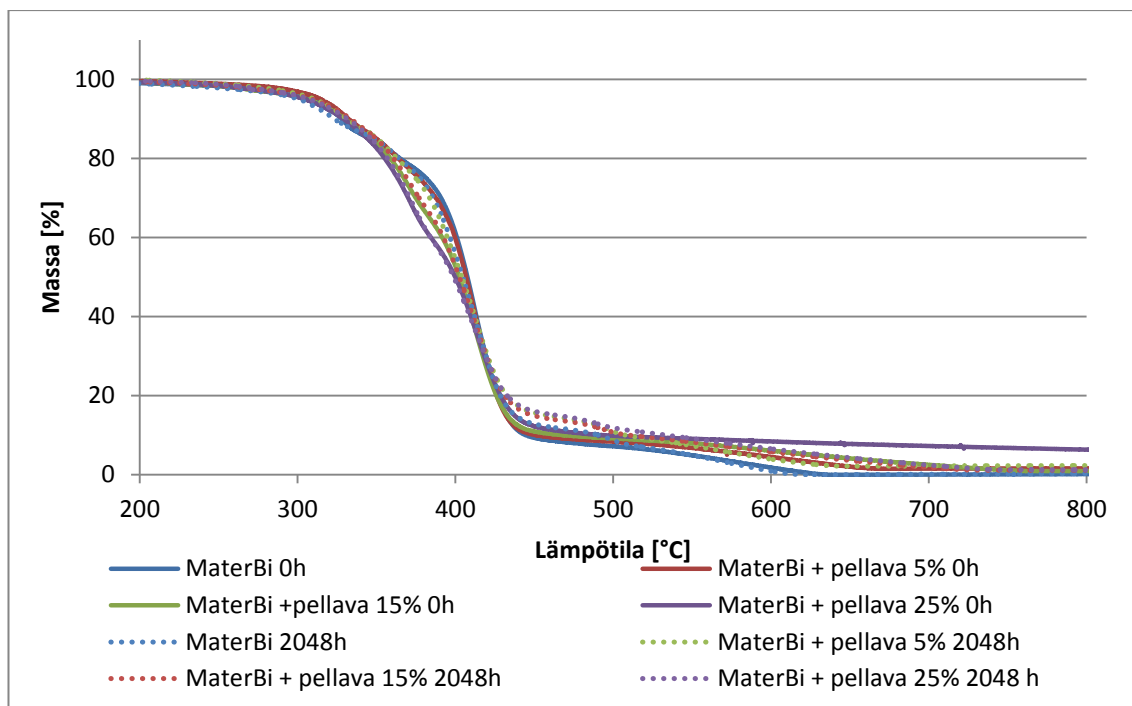
Kuvassa 69 puhtaan polypropeenin ja lasikuitulujitetun polypropeenin hajoamisessa vaikuttaisi olevan kaksi hajoamisaskelmaa eli kolme erilaisen hajoamisen vaihetta. Pellava- ja sellukuitulujitetuilla PP-kappaleilla taas näyttäisi olevan kolme askelmaa eli neljä erilaista hajoamisen vaihetta. Puhtaan ja lasikuitulujitetun polypropeenin varsinaisen terminen hajoaminen näyttäisi alkavan noin 300 °C:ssa, jossa polypropeeni alkaa hajota. Noin 480 °C:ssa polypropeeni on hajonnut termisesti ja puhtaalle polypropeenille on jäljellä enää jäännös, alle 2 % alkuperäisestä massasta. Testin päättyessä 995 °C:ssa puhtaasta polypropeenista on jäljellä alle 0,3 p-% ja lasikuitulujitetusta kappaleesta noin 32,1 p-%. Lasikuitua oli kappaleessa alun perin noin 15 til-%, joka vastaa noin 32 p-%. Voidaan siis olettaa, että lasikuitu ei hajonnut termisesti vielä näin matalissa lämpötiloissa, mutta PP hajosi lähes täydellisesti.

Kaikkien mittauksessa käytettyjen kappaleiden käyttäytyminen on samanlaista noin 200 °C:een asti, jossa pellavakuitulujitetun polypropeenin massaosuus alkaa hitaasti laskea pellavakuidun hajotessa termisesti. Vähemmän ligniiniä sisältävän ja sitä kautta termisesti kestävämmän sellukuitukomposiitin hajoaminen alkaa noin 280 °C:ssa selvästi pellavakuitukomposiitin hajoamista nopeampana. Tässä lämpötilassa kuidun hemiselluloosa ja selluloosa hajoavat termisesti. Hajoaminen hidastuu 370 °C:ssa, jolloin noin 16,5 p-% kappaleesta on hajonnut. Pellavakomposiitin hajoaminen kiihtyy noin 300 °C:ssa ja hidastuu hieman 385 °C:ssa, jolloin komposiitista on hajonnut noin 20 p-%. Pellava- ja sellukuitukomposiiteille toinen kiihtyvän hajoamisen alkamisen piste on noin 390 °C:ssa, jossa puhtaan PP:n tavoin myös selluloosakuitulujitettujen

kappaleiden polypropeenin hajoaa termisesti. Polypropeenin oletettavasti hajottua 490 °C:ssa, on pellava- ja sellukuitukomposiiteista jäljellä vielä noin 5 p-% alkuperäisestä kappaleesta. Tämä osuus hajoaa vielä tasaisesti lämmitettäessä kappaletta 995 °C:een asti, kunnes jäljellä on 15 til-% sellua tai pellavaa sisältäneille PP-komposiiteille noin 1 p-% alkuperäisestä kappaleesta.

UV-säteilytetylle ja säteilyttämättömille polypropeenikappaleille ei havaittu TGA-mittauksessa merkittäviä eroja. UV-säteilylle altistettut kappaleet alkoivat hajota termisesti hieman aiemmin verrattuna altistamattomiin ja pellavakuitulujuutettua PP-kappaletta lukuun ottamatta altistettu kappale hajosi hieman hitaammin saavuttaen jäännösmassansa hieman suuremmassa lämpötilassa verrattuna altistamattomaan kappaleeseen. Huomattavaa kuitenkin on, että luonnonkuidun lisääminen PP-kappaleeseen huonontaa sen termistä kestävyyttä. Pellavakuitu alkaa hajota sellukuitua aikaisemmin, mutta toisaalta sellukuidun hajoaminen vaikuttaisi olevan nopeampaa. Käytetyissä sellukappaleissa sellukuidun jakautuminen oli kuitenkin epätasaista, joten ei voida olla varmoja, että TGA-mittauksessa käytetty koepala on sisältänyt juuri 15 til-% sellua.

TGA-käyrät UV-säteilytetylle ja altistamattomalle Mater-Bi:lle sekä Mater-Bi + pellava -komposiiteille on piirretty kuvassa 70.



Kuva 70. UV-säteilylle 2048 tuntia altistettujen sekä altistamattomien Mater-Bi + pellava -kappaleiden sekä puhtaan Mater-Bi:n massan muutos (%) lämpötilan (°C) funktiona.

Pellavakuidun lisääminen Mater-Bi-kappaleeseen ei juuri vaikuta Mater-Bi:n termiseen kestävyysaloihin alhaisilla lämpötiloilla. Kuidun ja Mater-Bi:n terminen hajoaminen alkaa suunnilleen samalla lämpötilavälillä 150 – 300 °C:ssa. Tätä suuremmissa lämpötiloissa kappaleen hajoaminen kiihtyy selvästi, kunnes se jälleen tasoittuu noin 450 °C:ssa.

Huomattavaa kuitenkin on, että 25 til-% pellavaa sisältävän kappaleen termisen hajoamisen käyrässä keskimmäisiä hajoamisaskelmia ei havaita. Esimerkiksi yli 450 °C:n lämpötiloissa kappale hajoaa tasaisesti ja Mater-Bi:lle ominainen hajoamisaskelma puuttuu. Tämän kappaleen jäännös on myös muiden kappaleiden jäännöksiä selvästi suurempi, noin 4,67 p-%. Muiden kappaleiden jäännökset ovat alle 2 p-%.

UV-altistettujen kappaleiden TGA-käyriä verrattaessa havaitaan erityisesti toisessa hajoamisaskelmassa muutoksia lämpötilavälillä 350 – 400 °C. Yli 15 til-% pellavaa sisältävillä Mater-Bi-kappaleilla askelma näyttäisi häviävän kokonaan. Näillä kappaleilla on myös muihin kappaleisiin verrattuna erilainen hajoamisaskelma lämpötilavälillä 440 – 500 °C. Näiden UV-säteilytettyjen yli 15 til-% pellavaa sisältävien kappaleiden hajoaminen hidastuu ennen kuin vain vähän tai lainkaan pellavaa sisältävien kappaleiden ja UV-altistamattomien kappaleiden hajoaminen.

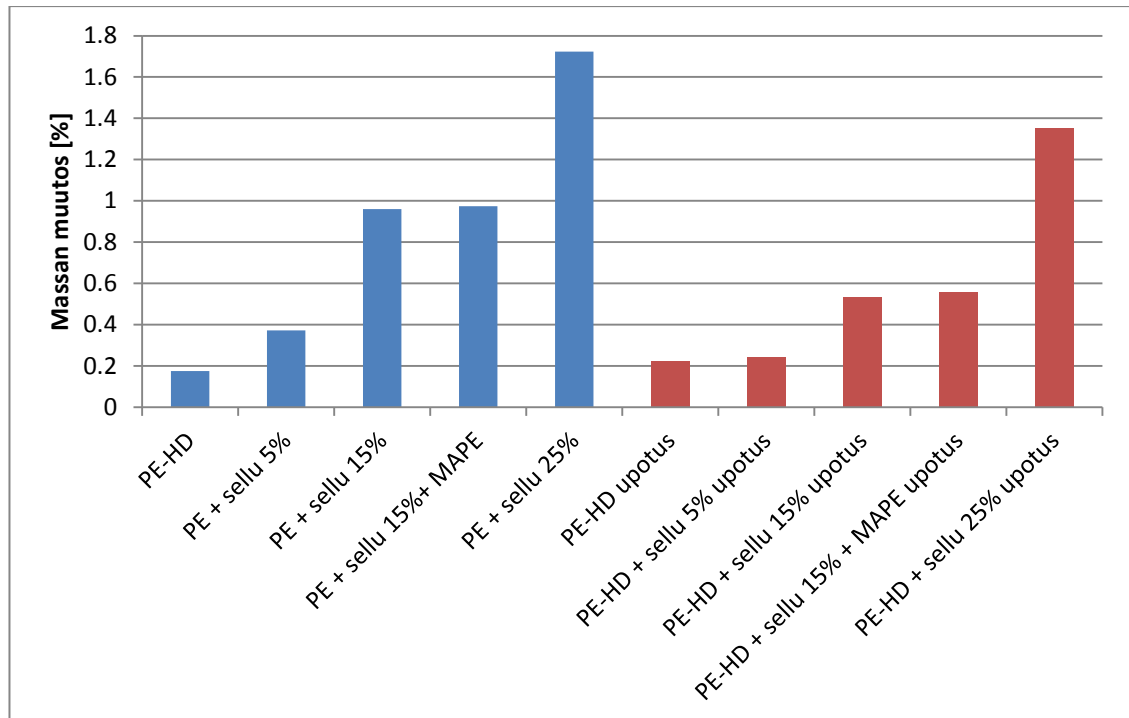
Pellavakuitujen ja Mater-Bi:n välillä voidaan olettaa tapahtuneen reaktioita, jotka ovat muuttaneet kappaleiden kemiallista rakennetta. Tällaiset reaktiot ja uudenlaiset kemialliset rakenteet näkyvät suuren pellavapitoisuuden kappaleiden termisen hajoamisen käyrissä hajoamisaskelmien muutoksina. Myös UV-säteilytyksen nähdään muuttaneen erityisesti yli 15 til-% pellavaa sisältävien kappaleiden rakennetta.

8.6 Veden absorptio eri olosuhteissa

Tässä työssä tutkittiin PE-HD- ja Mater-Bi -kappaleille veden absorptiota vesiupotuksessa 18 – 22,5 °C vedessä, korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa kosteudessa, korkeassa 80 °C lämpötilassa ja lähellä huoneenlämpötilaa olevassa 50 % suhteellisessa kosteudessa sekä vesiupotuksessa 95 – 100 °C kiehuva vedessä. Keskeisinä tuloksina huomattiin, että puhdas PE-HD, lasikuitua sisältävä PE-HD ja kohtuullisen pieniä määriä wollastoniitta sisältävä PE-HD-kappale eivät juuri absorboi vettä yllä mainituissa olosuhteissa.

PE-HD-kappaleissa lämpötilan kohotessa havaittiin vesiabsorption nopeutuvan huomattavasti. Jopa kohtuullisen alhaisessa 50 % ympäristön suhteellisessa kosteudessa yli 14,1 til-% sellu- tai pellavakuitua sisältäneet PE-HD-kappaleet imivät itseensä pienen määrän vettä (maksimissaan 0,24 %). Toisaalta keittokokeessa 100 °C lämpötilassa kaikki PE-HD-kappaleet absorboivat hieman vettä. Esimerkiksi 15 til-% sellua sisältänyt kappale absorboi kahden tunnin keiton aikana 0,28 % vettä. Tämä on 29 % siitä määrästä, jonka sama kappale absorboi 60 °C lämpötilassa ja 90 % suhteellisessa kosteudessa 28 vuorokauden aikana. Lämpötilan korotus on siis kiihdyttänyt veden diffuusiota PE-HD + sellu 15 til% -kappaleeseen huomattavasti.

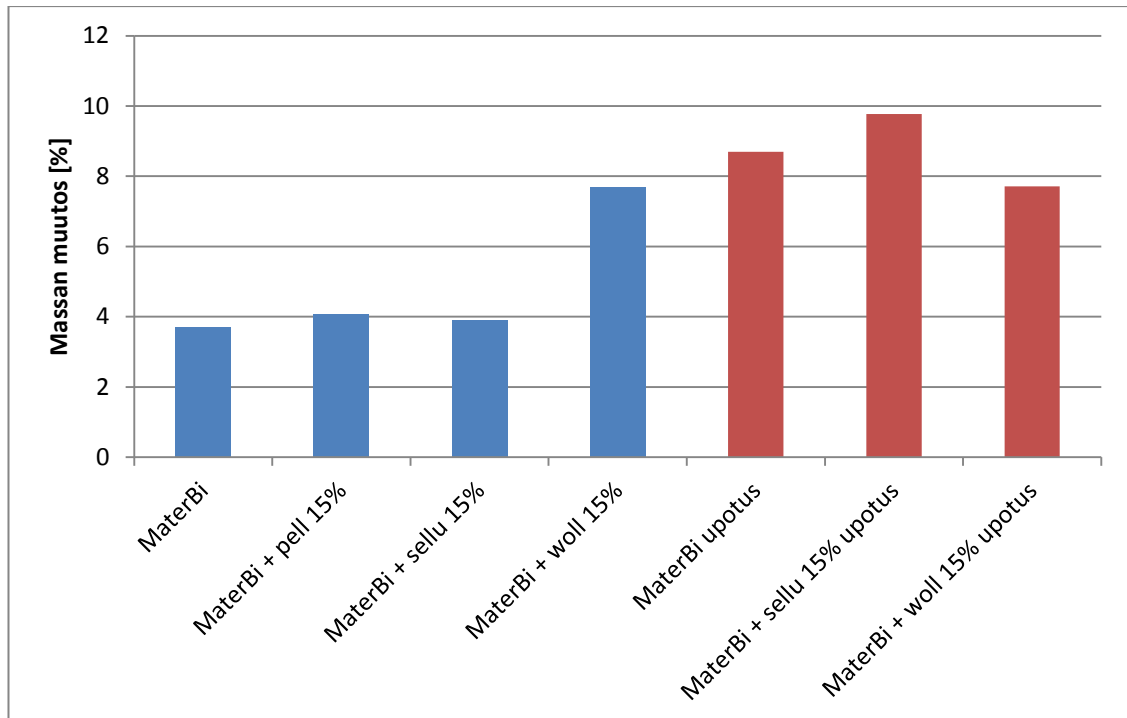
Kuvassa 71 on vertailtu korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa ympäristön kosteudessa 28 vuorokautta olleiden sekä 18 – 22,5 °C:ssa vedessä upotuksessa 28 vuorokautta olleiden PE-HD + sellu -kappaleiden veden absorptiota.



Kuva 71. Veden absorptio korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa ympäristön kosteudessa 28 vuorokautta olleiden sekä 18 – 22,5 °C:ssa vedessä upotuksessa 28 vuorokautta olleiden PE-HD + sellu -kappaleille sekä puhtaalle PE-HD:lle.

Huomataan, että veden absorptio on kaikille PE-HD + sellu -kappaleille suurempaa korkeassa lämpötilassa, vaikka kappaleet eivät olekaan vesiupotuksessa vaan ainoastaan suuressa ympäristön kosteudessa. Suurin ero on 15 til-% sellua sisältävälle PE-HD-kappaleelle, jolle veden absorptio korkeammassa lämpötilassa on noin 44 % suurempi kuin vesiupotuksessa.

Mater-Bi-kappaleille veden absorption käyttäytyminen on päinvastaista. Kuvassa 72 on vertailtu korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa ympäristön kosteudessa 28 vuorokautta olleiden sekä 18 – 22,5 °C:ssa vedessä upotuksessa 28 vuorokautta olleiden Mater-Bi-kappaleiden veden absorptiota.



Kuva 72. Veden absorptio korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa ympäristön kosteudessa 28 vuorokautta olleiden sekä 18 – 22,5 °C:ssa vedessä upotuksessa 28 vuorokautta olleiden Mater-Bi-kappaleille.

Mater-Bi-kappaleet imevät itseensä siis vesiupotuksessa huomattavasti, jopa 57 % enemmän vettä kuin korotetussa 60 °C lämpötilassa ja korkeassa 90 % suhteellisessa kosteudessa olevassa olosuhdekaappiympäristössä 28 vuorokauden altistuksessa. Ainoastaan Mater-Bi + wollastoniitti -komposiitin veden absorptio on suunnilleen sama molemmissa testausmenetelmissä 28 vuorokauden altistuksen jälkeen.

Mater-Bi- ja PE-HD -kappaleiden erot johtunevat eri matriisiaineiden erilaisista ominaisuuksista. Hydrofiilisenä Mater-Bi-kappaleen veden diffuusioon ei vaikuta niinkään lämpötila vaan veden saatavuus. Hydrofobisen PE-HD:n takia taas PE-HD-kappaleiden veden diffuusio kappaleen sisään kiihtyy huomattavasti vesimolekyylien liikkeen kasvaessa lämpötilan kohotessa. Korotetussa lämpötilassa vesimolekyylien on helpompi tunkeutua hydrofobisen matriisin läpi hydrofiilisiin luonnonkuituihin. Jos vertaillaan lämpötilan vaikutusta veden diffuusioon, tämän tutkimuksen perusteella ei voida sanoa, absorboivatko kaikki kappaleet lopulta saman määrän vettä, vai vaikuttaako lämpötila myös kappaleen saturaatiokosteuspitoisuuteen eli siihen kokonaismäärään, jonka kappale pystyy absorboimaan vettä.

9 PÄÄTELMÄT JA YHTEENVETO

Tässä LUOMA-projektille tehdyssä diplomityössä käsiteltiin luonnonmateriaalilujitteisten kestopuovikomposiittien pitkäaikaisominaisuuksia. Erityisesti tutkittiin lämpötilan vaikutusta veden absorptioon sekä veden absorption, UV-säteilyn ja korkean lämpötilan aiheuttamia muutoksia kappaleiden mekaanisiin, fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Matriisiaineina käytettiin korkean tiheyden polyeteeniä, polypropeenä sekä biohajoavaa tärkkelyspohjaista Mater-Bi:tä. Luonnonmateriaaleista lujitteina käytettiin pellavaa, sellua ja wollastoniittia. Vertailun vuoksi lujitteena käytettiin myös lasikuitua.

Keskeisimpinä tuloksina huomattiin aikaisempien LUOMA-projektin tutkimusten mukaisesti luonnonkuitujen lisäämisen yllä mainittuihin matriiseihin kasvattavan kappaleiden mekaanisia ominaisuuksia. Hydrofiilisen pellavan ja sellun lisääminen hydrofobiseen vettä itseensä käytännössä imemättömään (absorptio alle 0,23 %) PE-HD-kappaleeseen kasvatti kappaleen veden absorptiota jopa lähes 90 %. Veden absorption seurauksena PE-HD + selluloosakuitu -kappaleet kasvoivat hieman (korkeintaan 1,35 %) paksuudeltaan. Kytkeäaine MAPE:n käytön pitäisi teoriassa parantaa kuitumatriisi-rajapinnan adheesiota sekä kuitujen kostumista matriisiaineksella, jolloin kuidut olisivat paremmin suojattuna kosteudelta. Tässä työssä MAPE:n käyttö paransi kyllä kappaleen mekaanisia ominaisuuksia, mutta veden absorptioon se ei vaikuttanut tai sen vaikutus oli jopa negatiivinen. Kytkeäaine lisättiin kompaundointivaiheessa kuitujen kanssa samanaikaisesti käsin ja sen jakautumisessa polymeermatriisiin on saattanut olla ongelmia. Toisaalta, mikäli kytkeäainetta lisätty määrä eli 3 p-% on ollut turhan suuri, on se saattanut kerääntyä rajapinnalle aiheuttaen heikon rajakerroksen, johon vesi pääsee kerääntymään. Myös sellukuidun jakautumisessa matriisiin oli silmin nähtäviä ongelmia ja sellu oli kasaantunut kappaleisiin sellupaakuiksi.

Wollastoniitti PE-HD-kappaleet käyttäytyivät samankaltaisesti lasikuidun kanssa eivätkä absorboineet vettä pienillä kuitupitoisuuksilla. Kuitenkin suurella 25 til-% kuitupitoisuudella PE-HD + wollastoniitti -komposiitti absorboi hieman, korkeimmillaan vain 0,095 % vettä. Tämä on kuitenkin edelleen vähemmän, kuin se määrä jonka puhdas PE-HD korkeimmillaan absorboi vettä (0,23 %). PE-HD + wollastoniitti -kappaleen veden absorption selittää suurilla täyteainepitoisuuksilla muodostuvat epäjätkuuskohdat, kuten wollastoniittikerääntymät, joiden kastuminen matriisiaineksella on epätäydellistä. Epätäydellinen kastuminen johtaa pieniin rakosiin ja aukkoihin rakenteessa. Vesi pääsee kerääntymään tällaisiin rakosiin.

Oletusten mukaisesti hydrofiilinen Mater-Bi absorboi PE-HD:tä enemmän, jopa 8,70 % vettä. Veden absorption seurauksena Mater-Bi-kappaleiden paksuus kasvoi jopa 7,16 % alkuperäisestään. Kappaleen paksuus ei myöskään palautunut täysin alkuperäi-

seen mittaansa uunikuivauksen jälkeen. Hydrofiilisillä kuiduilla ei juuri ollut vaikutusta Mater-Bi-kappaleen veden absorptioon tai ne lisäsivät sitä hieman. Wollastoniitin lisääminen Mater-Bi-kappaleeseen lisäsi kappaleen veden absorptiota korotetussa lämpötilassa (60 °C) ja korkeassa suhteellisessa kosteudessa (90 %), mutta toisaalta laski sitä vesiupotuksessa huoneenlämpötilassa. Korotetussa 60 °C lämpötilassa itseensä vettä imenyt Mater-Bi on saattanut muuttua rakenteeltaan esimerkiksi hydrolyysin seurauksena, jolloin Mater-Bi:n ja wollastoniitin erilaisten rakenteiden ja luonteiden takia niiden rajapinta on alkanut rakoilla ja vettä on päässyt huomattavia määriä komposiitin rakenteeseen.

Vertailtaessa veden absorptiota eri lämpötiloissa huomattiin, että PE-HD-kappaleiden veden absorptio kasvoi jopa 44 % korotetussa 60 °C lämpötilassa ja 90 % suhteellisessa kosteudessa verrattuna huoneenlämpötilassa vesiupotuksessa olleisiin kappaleisiin. Mater-Bi-kappaleille tilanne oli täysin päinvastainen ja veden absorptio oli jopa 57 % suurempaa vesiupotuksessa huoneenlämpötilassa. Kahden tunnin vesiupotuksessa 100 °C vedessä luonnonmateriaalilujitetun PE-HD-kappaleen veden absorptio oli jopa 29 % siitä, minkä vastaava kappale absorboi korotetussa 60 °C lämpötilassa ja 90 % suhteellisessa kosteudessa 28 vuorokauden aikana. PE-HD + luonnonkuitu -kappaleet, jotka sisälsivät yli 14 til-% kuitua absorboivat hieman vettä jopa 50 % suhteellisessa kosteudessa, kun lämpötila nostettiin 80 °C:een. PE-HD:n ja luonnonmateriaalin laajetessa korotetussa lämpötilassa ja vesimolekyylien liikkeen lisääntyessä luonnollisesti vesimolekyyliä pääsee tunkeutumaan enemmän hydrofobisen PE-HD-matriisin läpi hydrofiiliseen kuitumateriaaliin ja lämpölaajenemisesta johtuvalle muuttuneelle matriisi-kuitu-rajapinnalle. Hydrofiilinen Mater-Bi taas luonnollisesti absorboi sitä enemmän vettä, mitä sitä on käytettävissä. Vesiupotuksessa vettä on enemmän Mater-Bi:n käytettävissä kuin 90 % suhteellisessa kosteudessa.

Veden absorptio ja lämpökäsittely johtivat pääasiallisesti kappaleiden jäykistymiseen, lujittumiseen ja haurastumiseen. Tämä nähtiin erityisesti murtovenymien laskuna, sekä Youngin moduulin ja vetolujuuden nousuna käsittelyn jälkeen.

UV-altistukset tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston UV-kaapissa. Lyhytaikaisissa alle 1000 tunnin altistuksissa kappaleet tavallisesti lujittuivat oletettavasti rakenteessa tapahtuneen ristosilloittumisen johdosta. Pitkäaikaisissa jopa 2048 tuntia kestäneissä altistuksissa taas kappaleet tavallisesti jäykistyivät, menettivät vetolujuuttaan ja haurastuivat. Kuitujen huomattiin erityisesti PP-matriisissa parantavan testikappaleiden UV-säteilyn kestoa mekaanisten ominaisuuksien suhteen verrattaessa puhtaisiin PP-testikappaleisiin. UV-säteilyaltistetuille kappaleille tehdyissä IR-mittauksissa huomattiin pinnan kemiallisen rakenteen muutoksia. Säteilytetyille ja säteilyttämättömille kappaleille laskettiin karbonyyli-indeksit, joiden huomattiin moninkertaistuvan altistuksen seurauksena. Myös IR-spektreissä oli selkeästi nähtävissä erityisesti karbonyyliipiikin ilmestyminen UV-säteilytetyn kappaleen spektriin. Käytetyt luonnonkuidut pellava ja sellu sekä lasikuitu suojasivat testikappaleita lähes yhtä hyvin.

Lasikuitulujitteisiin verrattuna luonnonmateriaalilujitteilla ei saavutettu aivan lasikuidun mahdollistamia mekaanisia ominaisuuksia. Lisäksi luonnonkuitujen käsittely

korkeissa lämpötiloissa ei ole mahdollista, mikä rajoittaa erityisesti matriisiaineen valintaa komposiitissa. Kaiken kaikkiaan luonnonmateriaalien käyttöä kestopuovikomposiittien lujitteina vaikuttaisi rajoittavan eniten juuri niiden hydrofiilisyyden ja taipumus absorboida vettä. Seuraavaksi lienee siis oleellista selvittää, miten hydrofiilistä luonnonmateriaalia voitaisiin suojata siten, että sen veden absorptio komposiitissa laskisi.

LÄHTEET

- [1] Saarela, O., Airasmaa, I., Kokko, J., Skrifvars, M. & Komppa, V. Komposiittirakenteet. Helsinki 2007, Hakapaino Oy.
- [2] Bledzki, A.K. & Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* 24(1999)2, pp. 221-274.
- [3] Rowell, R.M., Sanadi, A.R., Caulfield, D.F. & Jacobson, R.E. Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities. In: Leao, A.L., Carvalho, F., X. & Frollini, E. (ed.). *Lignocellulosic-Plastics Composites*. 1997, pp. 23-51.
- [4] Pickering, K.L. (ed.). 2008. *Properties and performance of natural-fibre composites*. England, USA, Woodhead Publishing Limited & CRC Press LLC.
- [5] Azwa, Z.N., Yousif, B.F., Manalo, A.C. & Karunasena, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design* 47(2013)0, pp. 424-442.
- [6] Singleton, A.C.N., Baillie, C.A., Beaumont, P.W.R. & Peijs, T. On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite. *Composites Part B: Engineering* 34(2003)6, pp. 519-526.
- [7] Köhler, L. Natural Cellulose Fibers: Properties. In: Buschow, K.H.J. et al. (ed.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition). Oxford 2001, Elsevier. pp. 5944-5946.
- [8] Cellulose. *Encyclopedia Britannica*, Inc. 04.06.2013, [viitattu 28.02.2014]. Saatavissa:
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=FI&brand=SIAL&productNumber=443468&PageToGoToURL=http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/443468?lang=fi®ion=FI>.
- [9] Thomas, S. & Pothan, L.A. (ed.). 2009. *Natural Fibre Reinforced Polymer Composites from Macro to Nanoscale*. USA, France, Old City Publishing, Inc. & Éditions des Archives Contemporaines, Ltd.
- [10] Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakop, N., Trada, M. A review on tensile properties of natural fibre reinforced polymer composites. Australia. [viitattu 21.03.2014]. Saatavissa:
https://eprints.usq.edu.au/18884/1/Ku_Wang_Pattarachaiyakop_Trada_AV.pdf

- [11] Van de Velde, K. & Kiekens, P. Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. *Polymer Testing* 20(2001)8, pp. 885-893.
- [12] Weissbart, E.J. & Rimstidt, J.D. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(2000)23, pp. 4007-4016.
- [13] Xiaowen Yuan, A.J. & Easteal, D.B. Influence of surface treatment on hybrid wollastonite-polyethylene composite resins for rotational molding. *Journal of Materials Science* 43(2008)18, pp. 6057-6063.
- [14] Li, H. & Chang, J. Preparation, characterization and in vitro release of gentamicin from PHBV/wollastonite composite microspheres. *Journal of Controlled Release* 107(2005)3, pp. 463-473.
- [15] Zhang, X., Han, H., Chen, P. & Wei, X. Study on wollastonite short fiber-glass fiber-epoxy resin composite. *Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica* 14(1997)2, pp. 17-22.
- [16] Singh, B., Gupta, M. & Verma, A. Polyester moulding compounds of natural fibres and wollastonite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 34(2003)11, pp. 1035-1043.
- [17] Lu, J.Z., Wu, Q. & Negulescu, I.I. Wood-Fiber/High-Density-Polyethylene Composites: Coupling Agent Performance. *Journal of Applied Polymer Science* 96(2005)1, pp. 93-102.
- [18] Joseph, P.V., Rabello, M.S., Mattoso, L.H.C., Joseph, K. & Thomas, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 62(2002)10-11, pp. 1357-1372.
- [19] Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C. & Wypych, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in Polymer Science* 34(2009)9, pp. 982-1021.
- [20] Tong, J., Ma, Y. & Jiang, M. Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites. *Wear* 255(2003)1-6, pp. 734-741.

- [21] Technical data-sheet (preliminary) Mater-Bi CF04A. Italy 2008, Novamont SpA. Technical data-sheet.
- [22] Alvarez, V.A. & Vázquez, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 84(2004)1, pp. 13-21.
- [23] Bodros, E., Pillin, I., Montrelay, N. & Baley, C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology* 67(2007)3–4, pp. 462-470.
- [24] Lei, Y., Wu, Q., Yao, F. & Xu, Y. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38(2007)7, pp. 1664-1674.
- [25] Saari, T. Luonnonmateriaaliseostetut muovit ja biomuovit. Diplomityö. Tampere toukokuu 2014. Tampereen teknillinen yliopisto, Materiaalitekniikan koulutusohjelma. Julkaisu - Tampere University of Technology.
- [26] Fu, S., Wu, P. & Han, Z. Tensile strength and rupture energy of hybrid poly(methylvinylsiloxane) composites reinforced with short PET fibers and wollastonite whiskers. *Composites Science and Technology* 62(2002)1, pp. 3-8.
- [27] Lundin, T., Cramer, S.M., Falk, R.H. & Felton, C. Accelerated Weathering of Natural Fiber-Filled Polyethylene Composites. *Journal of Materials in Civil Engineering* 16(2004) pp. 547-555.
- [28] Nevalainen, S. Monifunktionaalinen muovikompondi. Diplomityö. Tampere 2010. Tampereen teknillinen yliopisto, Materiaalitekniikan koulutusohjelma. Julkaisu - Tampere University of Technology.
- [29] Espert, A., Vilaplana, F. & Karlsson, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35(2004)11, pp. 1267-1276.
- [30] Zisman, W.A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: Anonymous (ed.). *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. USA 1964, American Chemical Society. pp. 1-51.

- [31] George, J., Bhagawan, S.S. & Thomas, S. Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. *Composites Science and Technology* 58(1998)9, pp. 1471-1485.
- [32] Li, X., Panigrahi, S. & Tabil, L.G. A Study on Flax Fiber-Reinforced Polyethylene Biocomposites. *Applied Engineering in Agriculture* 25(2009)4, pp. 525-531.
- [33] Puglia, D., Tomassucci, A. & Kenny, J.M. Processing, Properties and Stability of Biodegradable Composites Based on Mater-Bi and Cellulose Fibers. *Polymers for Advanced Technologies* 14(2003) pp. 749-756.
- [34] Bengtsson, M., Gatenholm, P. & Oksman, K. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites. *Composites Science and Technology* 65(2005)10, pp. 1468-1479.
- [35] Katz, H.S. & Milewski, J.V. (ed.). 1987. *Handbook of fillers for plastics*. USA, Van Nostrand Reinhold. 473 p.
- [36] Pielichowski, K. & Njuguna, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. UK 2005, Rapra Technology Limited. 309 p.
- [37] Liang, J. Predictions of Storage Modulus of Glass Bead-Filled Low-Density-Polyethylene Composites. *Materials Sciences and Applications [verkkolehti]*. 1(2010) pp. 03.01.2014 Saatavissa: core.kmi.open.ac.uk/download/pdf/5845116.pdf.
- [38] Moriana, R., Vilaplana, F., Karlsson, S. & Ribes-Greus, A. Improved thermo-mechanical properties by the addition of natural fibres in starch-based sustainable biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42(2011)1, pp. 30-40.
- [39] Du, H., Wang, W., Wang, Q., Zhang, Z., Sui, S. & Zhang, Y. Effects of Pigments on the UV Degradation of Wood-Flour/HDPE Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 118(2010)2, pp. 1068-1076.
- [40] Stark, N.M. *Photodegradation and Photostabilization of Weathered Wood Flour Filled Polyethylene Composites*. Filosofian Tohtori. USA 2003. Michigan University of Technology, School of Forestry Resources & Environmental Science. Väitöskirja - Michigan Technological University.

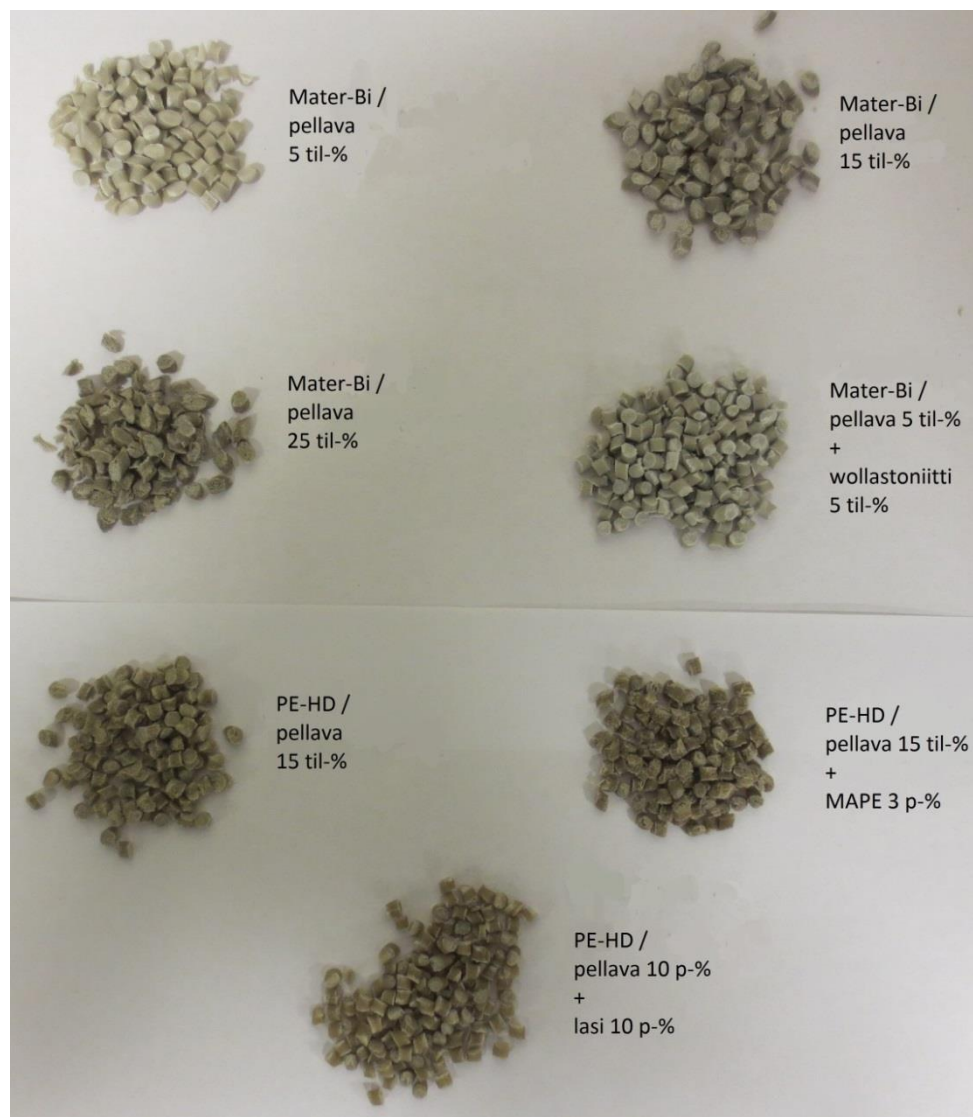
- [41] Rabek, J.F. Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods. 1st ed. UK 1995, Chapman & Hall. 667 p.
- [42] Briassoulis, D. Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films. *Polymer Degradation and Stability* 92(2007)6, pp. 1115-1132.
- [43] Li, R. Environmental degradation of wood–HDPE composite. *Polymer Degradation and Stability* 70(2000)2, pp. 135-145.
- [44] Matuana, L.M., Jin, S. & Stark, N.M. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *Polymer Degradation and Stability* 96(2011)1, pp. 97-106.
- [45] Muasher, M. & Sain, M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polymer Degradation and Stability* 91(2006)5, pp. 1156-1165.
- [46] ANTEC 2002 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 2: Materials. In: Photostabilization of Wood Flour Filled HDPE Composites. 2002, Society of Plastics Engineers. pp. 2209.
- [47] Lundin, T., Falk, R.H. & Felton, C. Sixth International Conference on Wood-fiber-Plastic Composites: May 15-16, 2001, the Madison Concourse Hotel, Madison, Wisconsin. Accelerated Weathering of Natural Fiber-Thermoplastic Composites: Effects of Ultraviolet Exposure on Bending Strength and Stiffness, 15. - 16.5.2001. USA 2002, Forest Products Society. pp. 87-93.
- [48] Licocene PE MA 4351. In: Product description. 2010, Clariant International Ltd.
- [49] Technical data-sheet HDPE HYA 600. ExxonMobil Chemical. 03.01.2014, [viitattu 03.01.2014]. Saatavissa: <http://exxonmobilchemical.ides.com/en-US/ds51689/ExxonMobil%E2%84%A2%20HDPE%20HYA%20600.aspx?I=58933&U=0>.
- [50] Environmental Product Declaration Mater-Bi CF05S. In: Environmental Product Declaration. Italy 2010, Novamont SPA.
- [51] 100-CA50. In: Product Technical Information. 2008, INEOS Olefins & Polymers Europe.

- [52] Technical data-sheet Safilin. Masters of Linen - European Linen of Quality. Technical data-sheet.
- [53] Technical data-sheet: RMA PINE 88. Oy Metsä-Botnia AB Rauma Mill. Technical data-sheet.
- [54] The physical properties of wollastonite. Nordkalk. www.nordkalk.com, [viitattu 03.01.2014]. Saatavissa: <http://www.nordkalk.com/default.asp?viewID=898>.
- [55] Technical bulletin LU-8160. Q-Lab Corporation. Technical data-sheet, 2012.

LIITE 1: KÄYTETYT MATERIAALIT

*Taulukko 2. Työn aikana valmistetut kompaundit ja niiden kuitupitoisuus sekä kytken-
täaineen (MAPE) pitoisuus.*

Matriisimuovi	Kuitu	Kuidun osuus	Kytken- täaineen osuus
PE-HD	Pellava	15 til-%	0 p-%
		15 til-%	3 p-%
Mater-Bi	Pellava	5 til-%	0 p-%
	Pellava	15 til-%	0 p-%
	Pellava	25 til-%	0 p-%

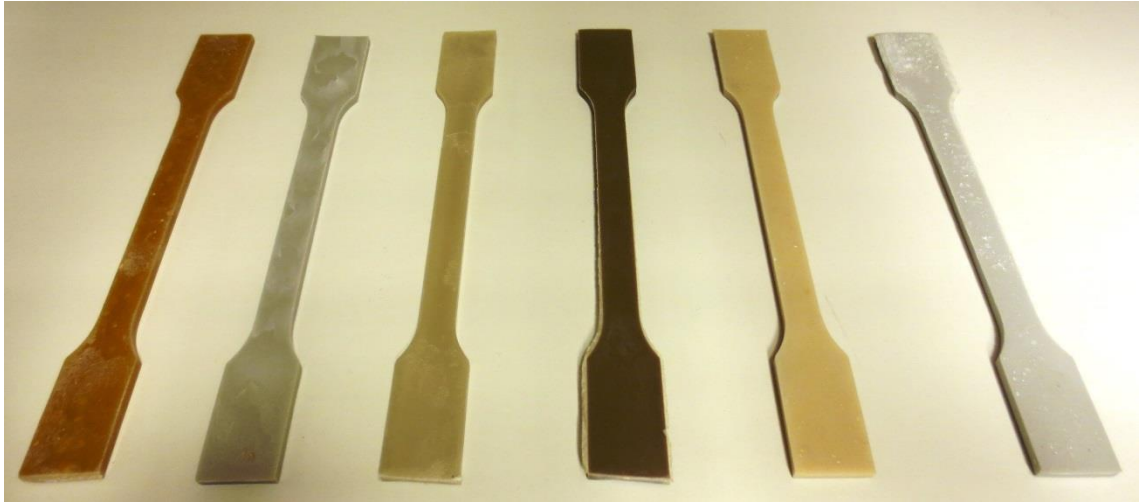


Kuva 73. Työn aikana valmistetut kompaundit granulaatteina.



Kuva 74. Työn aikana ruiskuvaletut sauvat. Vasemmalta oikealle: Mater-Bi, Mater-Bi + pellava 5 til-%, Mater-Bi + pellava 15 til-%, Mater-Bi + pellava 25 til-%, PE-HD, PE-HD + pellava 15 til-%, PE-HD + pellava 15 til-% + MAPE 3 p-%.

LIITE 2: OLOSUHDEKAAPPIALTISTETTUIJEN KAPPALEIDEN OMINAISUUDET



Kuva 75. Olosuhdekaappialtistuksen jälkeen 15 til-% kuitua sisältävät komposiitit, joissa käytetyt materiaalit vasemmalta lukien PE-HD + sellu, PE-HD + wollastoniitti, PE-HD + lasi, Mater-Bi + pellava, Mater-Bi + sellu ja Mater-Bi + wollastoniitti.

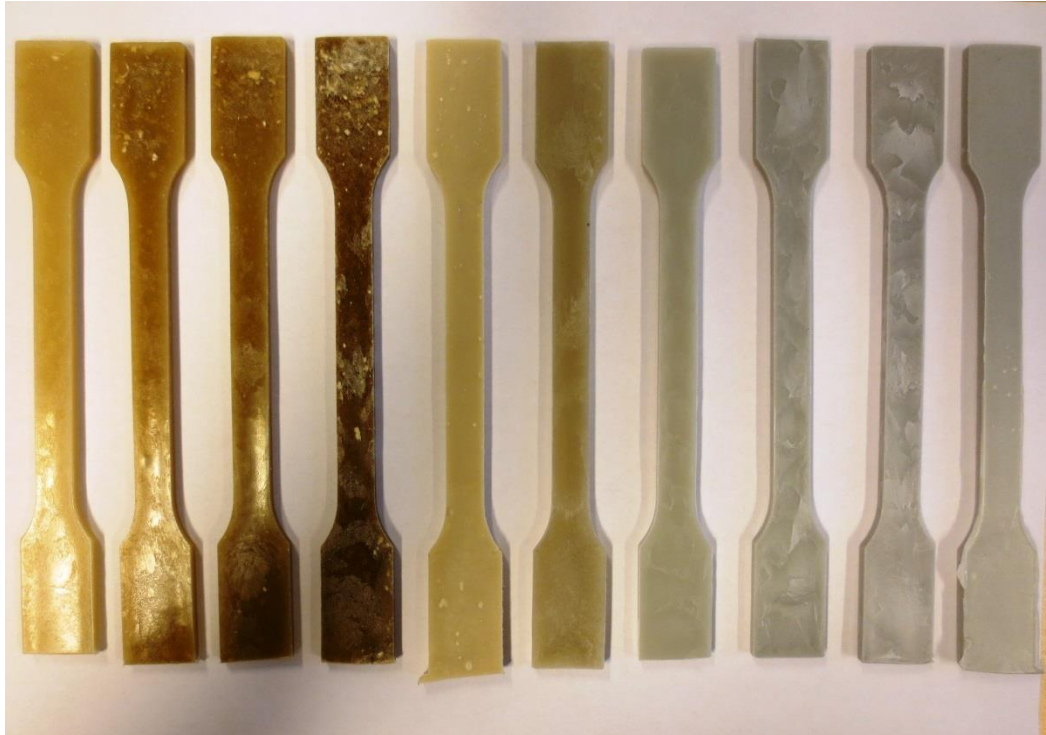
Taulukko 3. Olosuhdekaappikäsiteltyjen kappaleiden massan muutokset (%) 28 vrk käsittelyn, 48 tunnin huoneenlämpötilakäsittelyn sekä 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen sekä näiden keskihajonnat (kh).

PE-HD	28 vrk (%)	kh	48 h (%)	kh	24 h (%)	kh
Sellu 5 til-%	0.373	0.019	0.361	0.022	0.280	0.023
Sellu 15 til-%	0.960	0.142	0.915	0.123	0.779	0.099
Sellu 15 til-% + MA-PE	0.974	0.061	0.922	0.057	0.773	0.058
Sellu 25 til-%	1.723	0.021	1.614	0.025	1.389	0.031
Wollastoniitti 5 til-%	-0.053	0.053	-0.033	0.520	-0.068	0.050
Wollastoniitti 15 til-%	-0.018	0.079	-0.015	0.083	-0.034	0.087
Wollastoniitti 25 til-%	0.050	0.019	0.055	0.010	0.024	0.016
Lasi 15 til-%	-0.030	0.034	-0.022	0.035	-0.030	0.036
Mater-Bi	28 vrk (%)	kh	48 h (%)	kh	24 h (%)	kh
Pellava 15 til-%	4.080	0.611	2.805	0.032	1.242	0.030
Sellu 15 til-%	3.886	0.332	2.606	0.326	1.058	0.291
Wollastoniitti 15 til-%	7.679	0.039	6.503	0.035	4.777	0.036

Taulukko 4. Olosuhdekaappikäsiteltyjen kappaleiden vetolujuudet σ_{\max} (MPa), Youngin moduulit E (MPa), murtovenymät ϵ (mm/mm) sekä näiden keskihajonnat (kh).

PE-HD	σ_{\max} (MPa)	kh	E (MPa)	kh	ϵ (mm/mm)	kh
Sellu 5 til-%	24.26	0.29	670	141	0.30	0.090
Sellu 15 til-%	26.03	0.54	1192	490	0.12	0.010
Sellu 15 til-% + MA- PE	30.18	0.52	1360	149	0.08	0.010
Sellu 25 til-%	24.80	0.75	1823	84	0.05	0.010
Wollastoniitti 5 til-%	25.12	0.15	1157	249	0.62	0.150
Wollastoniitti 15 til-%	28.80	0.07	1793	361	0.35	0.030
Wollastoniitti 25 til-%	32.51	0.30	2813	457	0.08	0.010
Lasi 15 til-%	47.57	0.30	4031	761	0.05	0.004
Mater-Bi	σ_{\max} (MPa)	kh	E (MPa)	kh	ϵ (mm/mm)	kh
Pellava 15 til-%	15.05	0.07	850	111	0.07	0.001
Sellu 15 til-%	15.69	0.73	808	91	0.05	0.005
Wollastoniitti 15 til-%	13.38	0.06	874	46	0.08	0.003

LIITE 3: VESIUPOTUSALTISTETTUIJEN KAPPALEIDEN OMINAISUUDET



Kuva 76. Vesiupotusaltistuksen jälkeen altistetut komposiitit, joissa käytetyt materiaalit vasemmalta lukien PE-HD + sellu 5 til-%, PE-HD + sellu 15 til-%, PE-HD + sellu 15 til-% + MAPE, PE-HD + sellu 25 til-%, Mater-Bi + sellu 15 til-%, PE-HD + lasi 15 til-%, PE-HD + wollastoniitti 5 til-%, PE-HD + wollastoniitti 15 til-%, PE-HD + wollastoniitti 25 til-%, ja Mater-Bi + wollastoniitti 15 til-%.

Taulukko 5. Vesiupotuksessa olleiden kappaleiden massan muutokset (%) 28 vrk käsittelyn, 48 tunnin huoneenlämpötiläkäsittelyn sekä 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen sekä näiden keskihajonnat (kh).

PE-HD	28 vrk (%)	kh	48 h (%)	kh	24 h (%)	kh
Sellu 5 til-%	0.244	0.007	0.119	0.062	0.06	0.015
Sellu 15 til-%	0.533	0.125	0.167	0.101	0.083	0.047
Sellu 15 til-% + MA-PE	0.557	0.014	0.119	0.023	0.083	0.034
Sellu 25 til-%	1.352	0.062	0.251	0.035	0.096	0.047
Wollastoniitti 5 til-%	0.025	0.017	0.014	0.014	-0.008	0.033
Wollastoniitti 15 til-%	0.060	0.009	0.039	0.009	0.023	0.009
Wollastoniitti 25 til-%	0.095	0.008	0.049	0.008	0.02	0.008
Lasi 15 til-%	0.042	0.012	0.024	0.074	-0.032	0.009
Mater-Bi	28 vrk (%)	kh	48 h (%)	kh	24 h (%)	kh
Sellu 15 til-%	9.769	0.024	5.367	0.041	2.364	0.051
Wollastoniitti 15 til-%	7.709	0.166	4.549	0.05	2.539	0.032

Taulukko 6. Vesiupotuksessa olleiden kappaleiden vetolujuudet σ_{max} (MPa), Youngin moduulit E (MPa), murtovenymät ε (mm/mm) sekä näiden keskihajonnat (kh) 28 vrk vesiupotuksen sekä 48 tunnin huoneenlämpötiläkäsittelyn ja 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen.

PE-HD	σ_{max} (MPa)	kh	E (MPa)	kh	ε (mm/mm)	kh
Sellu 5 til-%	24.45	0.34	1135	48	0.34	0.060
Sellu 15 til-%	26.42	0.50	1780	97	0.09	0.003
Sellu 15 til-% + MA-PE	30.70	0.49	1666	162	0.08	0.004
Sellu 25 til-%	24.84	0.64	2340	98	0.05	0.006
Wollastoniitti 5 til-%	24.53	0.48	1293	77	0.81	0.108
Wollastoniitti 15 til-%	27.78	0.50	2646	204	0.48	0.125
Wollastoniitti 25 til-%	31.63	0.32	3789	105	0.08	0.005
Lasi 15 til-%	48.56	0.41	3819	576	0.05	0.002
Mater-Bi	σ_{max} (MPa)	kh	E (MPa)	kh	ε (mm/mm)	kh
Sellu 15 til-%	21.00	0.32	978	38	0.10	0.006
Wollastoniitti 15 til-%	10.95	0.18	345	55	0.61	0.179

Taulukko 7. Vesiupotuksessa olleiden kappaleiden paksuuden muutokset (%) 28 vrk käsittelyn sekä 48 tunnin huoneenlämpötiläkäsittelyn ja 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen sekä näiden keskihajonnat (kh).

PE-HD	Kuivaus 1 (%)	kh	28 vrk (%)	kh	Kuivaus 2 (%)	kh
Sellu 5 til-%	1.519	0.004	0.661	0.013	0.925	0.012
Sellu 15 til-%	-0.334	0.034	0.734	0.038	1.490	0.012
Sellu 15 til-% + MA-PE	1.601	0.005	1.601	0.015	1.802	0.012
Sellu 25 til-%	1.585	0.004	2.099	0.010	1.831	0.009
Wollastoniitti 5 til-%	-0.501	0.020	-0.174	0.005	0.044	0.013
Wollastoniitti 15 til-%	0.109	0.030	-0.305	0.013	0.065	0.013
Wollastoniitti 25 til-%	-1.091	0.034	-0.393	0.010	-0.175	0.010
Lasi 15 til-%	1.432	0.004	1.454	0.018	1.812	0.007
Mater-Bi	Kuivaus 1 (%)	kh	28 vrk (%)	kh	Kuivaus 2 (%)	kh
Sellu 15 til-%	0.950	0.019	7.157	0.015	3.070	0.009
Wollastoniitti 15 til-%	-0.534	0.024	6.235	0.004	3.032	0.021

LIITE 4: KORKEALLE LÄMPÖTILALLE ALTISTETTUJEN KAPPALEIDEN OMINAISUUDET

Taulukko 8. Korotetun lämpötilan (80 °C) ja 50 % suhteellisen kosteuden ympäristössä olleiden PE-HD-pohjaisten kappaleiden massan muutokset (%) 28 vrk käsittelyn, 48 tunnin huoneenlämpötilakäsittelyn sekä 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen sekä näiden keskihajonnat (kh).

	28 vrk (%)	kh	48 h (%)	kh	24 h (%)	kh
PE-HD	-0.080	0.013	-0.062	0.027	-0.077	0.052
Sellu 5 til-%	-0.057	0.020	-0.086	0.025	-0.042	0.044
Sellu 15 til-%	0.082	0.034	0.110	0.031	0.022	0.024
Sellu 15 til-% + MAPE	0.057	0.033	0.066	0.049	0.013	0.041
Sellu 25 til-%	0.235	0.036	0.238	0.029	0.227	0.023
Wollastoniitti 5 til-%	-0.036	0.010	-0.030	0.056	-0.036	0.082
Wollastoniitti 15 til-%	-0.021	0.027	-0.075	0.050	-0.052	0.052
Wollastoniitti 25 til-%	-0.026	0.008	-0.034	0.040	-0.038	0.061
Lasi 15 til-%	-0.039	0.008	-0.039	0.051	-0.054	0.030
Pellava 6.8 til-%	-0.012	0.038	-0.026	0.058	-0.015	0.041
Pellava 14.1 til-%	0.092	0.011	0.117	0.058	0.050	0.021
Pellava 14.1 til-% + MA- PE	0.108	0.017	0.047	0.036	0.089	0.045
Pellava 22 til-%	0.191	0.030	0.212	0.051	0.191	0.031

Taulukko 9. Korotetun lämpötilan (80 °C) ja 50 % suhteellisen kosteuden ympäristössä olleiden PE-HD-pohjaisten kappaleiden vetolujuudet σ_{\max} (MPa), Youngin moduulit E (MPa), murtovenymät ϵ (mm/mm) sekä näiden keskihajonnat (kh) 28 vrk käsittelyn, 48 tunnin huoneenlämpötilakäsittelyn sekä 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen.

	σ_{\max} (MPa)	kh	E (MPa)	kh	ϵ (mm/mm)	kh
PE-HD	24.61	0.02	838	97	0.85	0.096
Sellu 5 til-%	25.78	0.30	119	114	0.33	0.077
Sellu 15 til-%	27.41	0.54	1714	313	0.09	0.012
Sellu 15 til-% + MAPE	32.98	0.26	1978	107	0.07	0.004
Sellu 25 til-%	26.86	0.35	2344	276	0.05	0.001
Wollastoniitti 5 til-%	26.43	0.12	1546	9	0.57	0.042
Wollastoniitti 15 til-%	32.08	0.47	2759	331	0.22	0.024
Wollastoniitti 25 til-%	36.04	0.23	3901	242	0.08	0.003
Lasi 15 til-%	47.37	0.17	4055	374	0.04	0.002
Pellava 6.8 til-%	26.15	0.11	1500	89	0.39	0.014
Pellava 14.1 til-%	26.85	0.55	2091	142	0.19	0.009
Pellava 14.1 til-% + MA- PE	34.11	0.64	2228	63	0.13	0.005
Pellava 22 til-%	27.10	0.58	2895	168	0.10	0.008

Taulukko 10. Testikappaleiden vetolujuudet σ_{max} (MPa), Youngin moduulit E (MPa) ja murtovenymät ε (mm/mm) huoneenlämpötilassa 23 °C ja korotetussa lämpötilassa 50 °C sekä niiden keskihajonnat (KH).

PE-HD	σ_{max} 23 °C (MPa)	kh	σ_{max} 50 °C (MPa)	kh
Sellu 15 til-%	23.03	0.51	23.49	0.33
Sellu 15 til-% + MAPE	27.70	0.38	26.15	0.17
Pellava 15 til-%	26.37	0.22	22.43	0.46
Pellava 15 til-% + MAPE	33.16	0.30	27.95	0.22
Wollastoniitti 15 til-%	27.61	0.78	25.37	0.18
Lasi 15 til-%	49.68	0.71	42.88	0.88
Mater-Bi	σ_{max} 23 °C (MPa)	kh	σ_{max} 50 °C (MPa)	kh
Sellu 15 til-%	19.43	0.79	19.16	0.22
Pellava 15 til-%	18.38	0.20	17.46	0.02
PE-HD	E 23 °C (MPa)	kh	E 50 °C (MPa)	kh
Sellu 15 til-%	1337	269	1525	99
Sellu 15 til-% + MAPE	1350	181	1439	32
Pellava 15 til-%	1814	274	1592	73
Pellava 15 til-% + MAPE	1984	381	1674	175
Wollastoniitti 15 til-%	1897	412	1919	81
Lasi 15 til-%	2907	766	3971	242
Mater-Bi	E 23 °C (MPa)	kh	E 50 °C (MPa)	kh
Sellu 15 til-%	708	274	784	16
Pellava 15 til-%	687	99	687	44
PE-HD	ε 23 °C (MPa)	kh	ε 50 °C (MPa)	kh
Sellu 15 til-%	0.090	0.004	0.090	0.003
Sellu 15 til-% + MAPE	0.080	0.006	0.080	0.003
Pellava 15 til-%	0.144	0.022	0.160	0.021
Pellava 15 til-% + MAPE	0.100	0.007	0.110	0.003
Wollastoniitti 15 til-%	0.420	0.027	0.500	0.055
Lasi 15 til-%	0.078	0.005	0.060	0.002
Mater-Bi	ε 23 °C (MPa)	kh	ε 50 °C (MPa)	kh
Sellu 15 til-%	0.089	0.009	0.090	0.002
Pellava 15 til-%	0.122	0.005	0.110	0.003

LIITE 5: KIEHUVAAN VETEEN UPOTETTUIJEN KAPPALEIDEN OMINAISUUDET

Taulukko 11. Kiehutuksessa olleiden PE-HD-pohjaisten kappaleiden massan muutokset (%) 2 tunnin käsittelyn, 48 tunnin huoneenlämpötilakäsittelyn sekä 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen sekä näiden keskihajonnat (kh).

	2 h (%)	kh	48 h (%)	kh	24 h (%)	kh
PE-HD	0.097	0.087	-0.076	0.018	-0.058	0.015
Pellava 6.8 til-%	0.187	0.048	0.137	0.087	0.053	0.053
Pellava 14.1 til-%	0.261	0.081	0.216	0.122	0.084	0.056
Pellava 14.1 til-% + MA-PE	0.321	0.068	0.26	0.079	0.120	0.054
Pellava 22 til-%	0.376	0.031	0.234	0.058	0.051	0.083
Wollastoniitti 15 til-%	0.044	0.052	-0.021	0.038	-0.012	0.053
Sellu 15 til-%	0.279	0.08	0.209	0.02	0.102	0.094
Lasi 15 til-%	0.012	0.062	0.032	0.027	-0.007	0.022

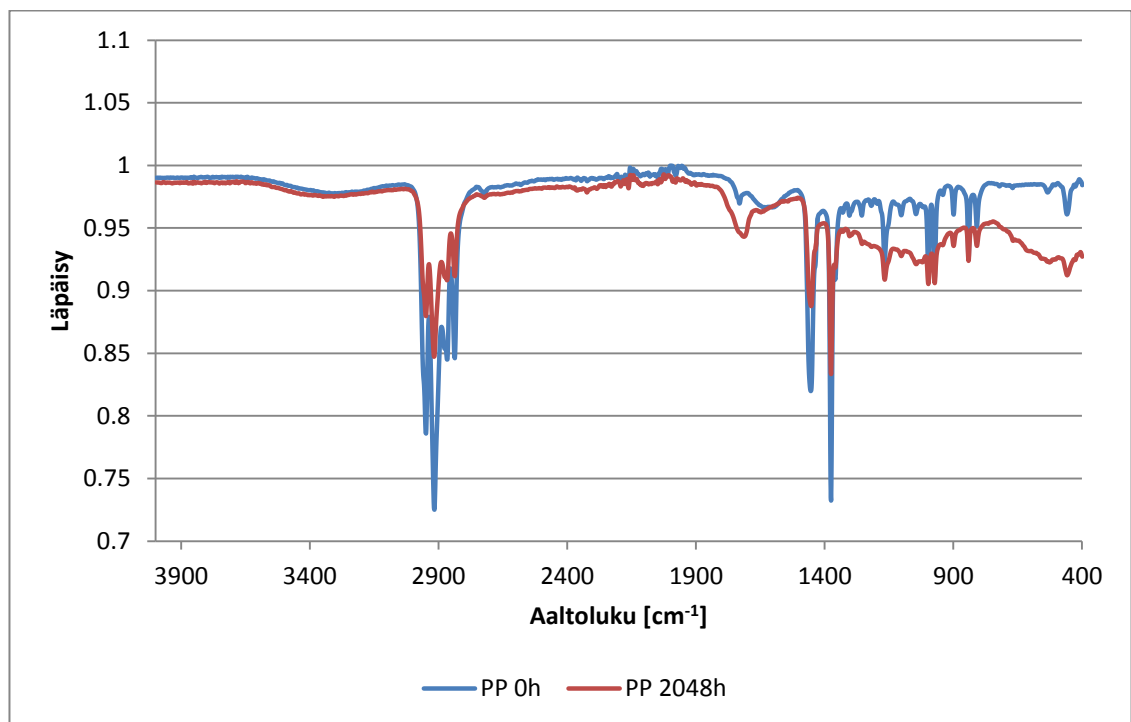
Taulukko 12. Kiehutuksessa olleiden PE-HD-pohjaisten kappaleiden vetolujuudet σ_{max} (MPa), Youngin moduulit E (MPa), murtovenymät ϵ (mm/mm) sekä näiden keskihajonnat (kh) 2 tunnin käsittelyn, 48 tunnin huoneilmakäsittelyn sekä 24 tunnin 50 °C:n uunikäsittelyn jälkeen.

	σ_{max} (MPa)	kh	E (MPa)	kh	ϵ (mm/mm)	kh
PE-HD	25.13	0.44	734	77	0.68	0.108
Pellava 6.8 til-%	26.47	0.32	1269	279	0.45	0.075
Pellava 14.1 til-%	27.55	0.40	1498	271	0.22	0.014
Pellava 14.1 til-% + MAPE	36.19	0.13	2114	377	0.13	0.012
Pellava 22 til-%	24.56	0.44	2626	364	0.11	0.016
Wollastoniitti 15 til-%	32.09	0.59	2804	428	0.35	0.233
Sellu 15 til-%	28.54	0.20	1467	276	0.09	0.007
Lasi 15 til-%	50.59	0.35	3669	837	0.04	0.001

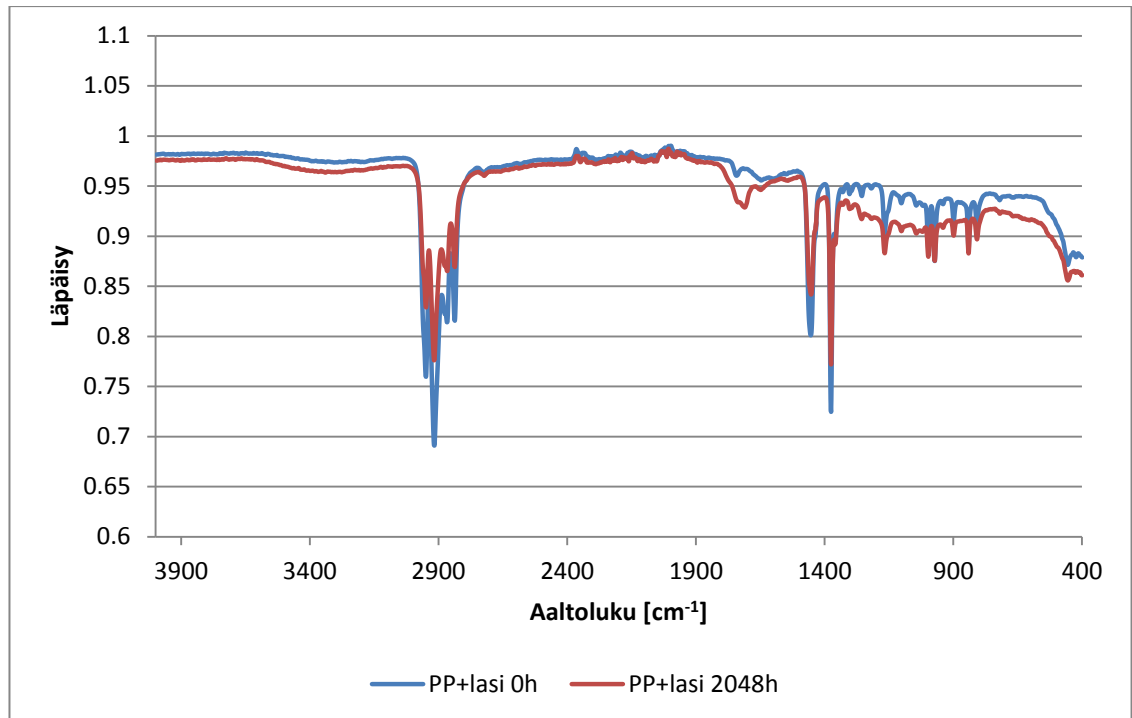
LIITE 6: UV-ALTISTETTUIJEN KAPPALEIDEN OMINAISUUDET



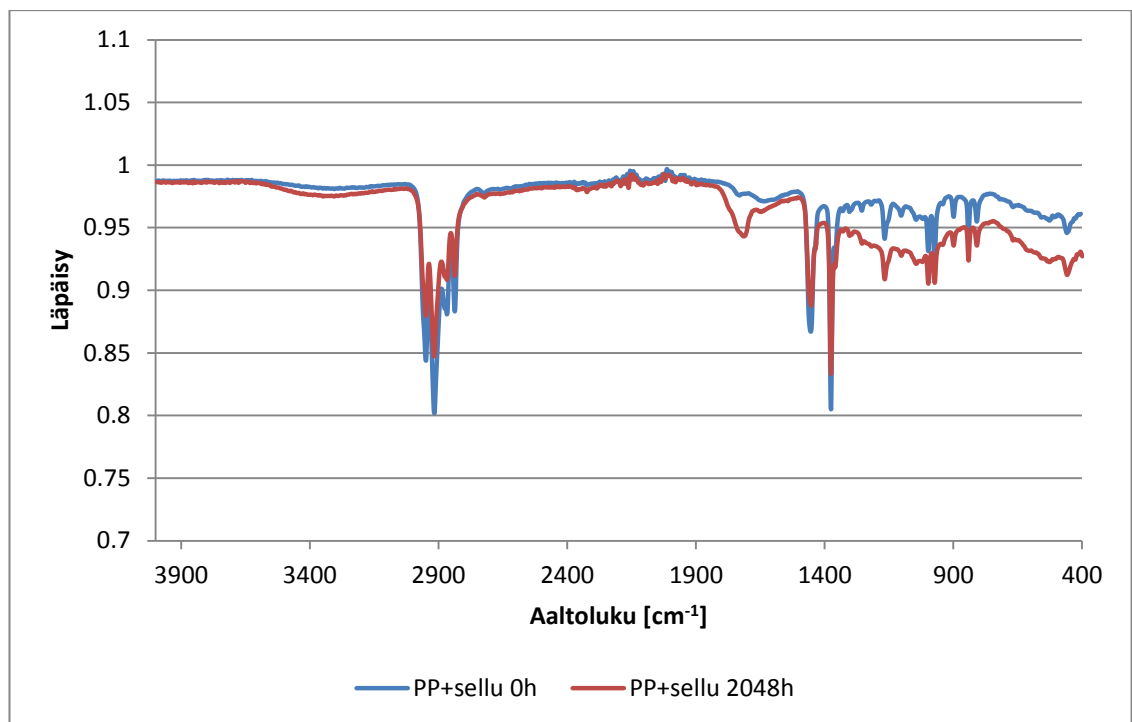
Kuva 77. PE-HD- ja Mater-Bi-pohjaisia luonnonmateriaaleja sisältäviä ja sisältämättömiä kappaleita UV-altistuksessa.



Kuva 78. Mitatut IR-spektrit altistamattomalle sekä UV-altistetulle PP-kappaleelle. Spektri on saatu viiden eri mittauksen keskiarvona.



Kuva 79. Mitatut IR-spektrit altistamattomalle sekä UV-altistetulle PP + lasi 15 til-% -kappaleelle. Spektri on saatu viiden eri mittauksen keskiarvona.



Kuva 80. Mitatut IR-spektrit altistamattomalle sekä UV-altistetulle PP + sellu 15 til-% -kappaleelle. Spektri on saatu viiden eri mittauksen keskiarvona.

Taulukko 13. UV-altistamattomille ja eripituksille altistusajoille altistetuille kappaleille mitatut vetolujuudet (MPa) keskihajontoineen (kh).

	0 h (MPa)	kh	256 h (MPa)	kh	512 h (MPa)	kh	1024 h (MPa)	kh	2048 h (MPa)	kh
PP	34.05	0.25	36.01	0.56	35.10	0.49	34.85	0.58	13.95	3.46
Sellu 15 til-%	31.80	0.30	32.39	0.71	32.35	0.29	31.86	0.51	29.40	1.15
Pellava 15 til-%	31.81	0.92	33.54	0.38	32.86	0.69	31.81	0.73	33.04	1.02
Lasi 15 til-%	51.64	0.89	53.14	0.38	53.77	0.79	54.31	0.43	50.76	2.10
PE-HD	23.62	0.24	24.82	0.22	24.15	0.38	25.02	0.28	27.52	0.23
Pellava 15 til-%	26.37	0.21	28.39	0.13	27.11	0.50	27.47	0.56	28.61	0.32
Pellava 15 til-% + MA- PE	33.16	0.30	34.44	0.70	33.78	0.52	34.48	0.28	36.60	0.19
Mater-Bi	12.42	0.18	12.46	0.08	11.80	1.10	11.76	0.10	11.17	0.17
Pellava 5 til-%	11.51	0.28	12.46	0.10	12.75	0.15	12.76	0.22	13.42	0.13
Pellava 15 til-%	16.40	0.33	17.49	0.06	17.84	0.09	17.82	0.13	19.05	0.10
Pellava 25 til-%	21.61	0.20	22.95	0.20	22.94	0.30	23.35	0.16	24.67	0.28

Taulukko 14. UV-altistamattomille ja eripituksille altistusajoille altistetuille kappaleille mitatut Youngin modulit (MPa) keskihajontoineen (kh).

	0 h (MPa)	kh	256 h (MPa)	kh	512 h (MPa)	kh	1024 h (MPa)	kh	2048 h (MPa)	kh
PP	1479	58	1617	212	1616	203	1691	131	1848	151
Sellu 15 til-%	2218	173	2574	375	2755	112	2574	337	2695	334
Pellava 15 til-%	2589	276	3032	434	3024	121	2862	499	3283	363
Lasi 15 til-%	5692	745	6438	627	6335	650	5960	1164	6063	1197
PE-HD	607	44	748	186	463	125	838	99	821	200
Pellava 15 til-%	1814	274	1882	598	1441	445	2271	207	2055	249
Pellava 15 til-% + MA- PE	1984	381	1723	638	1191	314	2106	191	2022	500
Mater-Bi	133	28	125	49	190	17	170	27	147	27
Pellava 5 til-%	270	45	299	47	351	26	306	33	268	51
Pellava 15 til-%	716	60	813	59	764	52	758	62	716	132
Pellava 25 til-%	1096	356	1288	242	1384	120	1347	176	1200	154

Taulukko 15. UV-altistamattomille ja eripituksille altistusajoille altistetuille kappaleille mitatut murtovenymät (mm/mm) keskihajontoineen (kh).

	0 h (mm/mm)	kh	256 h (mm/mm)	kh	512 h (mm/mm)	kh	1024 h (mm/mm)	kh	2048 h (mm/mm)	kh
PP	0.21	0.07	0.20	0.04	0.20	0.04	0.10	0.01	0.02	0.01
Sellu 15 til-%	0.07	0.00	0.07	0.01	0.07	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01
Pellava 15 til-%	0.08	0.01	0.08	0.01	0.07	0.01	0.07	0.01	0.07	0.01
Lasi 15 til-%	0.03	0.00	0.03	0.01	0.04	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00
PE-HD	0.48	0.08	0.44	0.04	0.51	0.07	0.39	0.05	0.36	0.34
Pellava 15 til-%	0.14	0.02	0.13	0.00	0.14	0.01	0.12	0.01	0.12	0.01
Pellava 15 til-% + MA- PE	0.10	0.01	0.10	0.02	0.10	0.02	0.10	0.00	0.08	0.00
Mater-Bi	3.94	0.28	3.30	0.13	2.42	1.10	2.66	0.85	0.75	0.33
Pellava 5 til-%	0.92	0.20	0.53	0.15	0.49	0.07	0.39	0.03	0.32	0.04
Pellava 15 til-%	0.14	0.01	0.12	0.01	0.12	0.01	0.13	0.01	0.12	0.01
Pellava 25 til-%	0.10	0.01	0.09	0.01	0.09	0.01	0.10	0.00	0.09	0.00